KAUNO
TECHNOLOGIJOS
UNIVERSITETAS

Bronius Matulis
Vitalijus Janickis
Neringa Petrašauskienė

CHEMIJOS PAGRINDAI

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

BRONIUS MATULIS,
VITALIJUS JANICKIS,
NERINGA PETRAŠAUSKIENĖ

CHEMIJOS PAGRINDAI

Vadovėlis

Scanned by
Cloud Dancing

TECHNOLOGIJA
KAUNAS • 2006

UDK 54(075.8)
Ma652

Recenzavo: prof. habil. dr. Algimantas Kazragis
doc. dr. Stanislovas Grevys

Be raštiško leidyklos „Technologija“ sutikimo nė viena šios knygos dalis jokiais tikslais ir jokiomis priemonėmis neturi būti kopijuojama

© B. Matulis,
V. Janickis,
N. Petrašauskienė,
2006
© Leidykla „Technologija“,
2006

ISBN 9955-25-108-5

TURINYS

PRATARMĖ **9**

I DALIS. CHEMIJOS PAGRINDAI **11**
1.1. Chemija kaip gamtos mokslas 12
1.2. Chemijos istorinė raida 13
1.3. Gryna medžiaga ir medžiagų mišinys 16
1.3.1. Grynų medžiagų gavimas 16
1.3.1.1. Distiliavimas 16
1.3.1.2. Sublimavimas 16
1.3.1.3. Filtravimas 17
1.3.1.4. Kristalizavimas ir frakcinis kristalizavimas 17
1.3.1.5. Elektrolitinis rafinavimas 17
1.3.1.6. Zoninis lydymas 17
1.4. Atomai ir molekulės 17
1.4.1. Atomų sudėtis 18
1.4.2. Atomų elektroninė sandara 19
1.4.3. Oksidacijos laipsnis ir oksidacijos skaičius 22
1.5. Elementai ir junginiai 23
1.5.1. Gamtiniai mineralai 24
1.5.1.1. Grynuoliai 25
1.5.1.2. Sulfidai 27
1.5.1.3. Oksidai 30
1.5.1.4. Oksidų hidratai 33
1.5.1.5. Halogenidai 34
1.5.1.6. Karbonatai 35
1.5.1.7. Sulfatai 36
1.5.1.8. Fosfatai ir arsenatai 38
1.5.1.9. Boratai 39
1.5.1.10. Nitratai 39
1.5.1.11. Volframatai, molibdatai, chromatai, granatai 39
1.5.1.12. Silikatai 40
1.5.1.13. Ceolitų grupė 41
1.5.1.14. Molio mineralų grupė 42
1.5.1.15. Augito arba piroksenų grupė 42
1.5.1.16. Raginukės arba amfibolų grupė 43
1.5.1.17. Olivino grupė 44
1.5.1.18. Chlorito grupė 44

1.5.1.19. Žėručių grupė 44
1.5.1.20. Talko-serpentino grupė 44
1.5.1.21. Granatų grupė 45
1.5.1.22. Topazo grupė 46
1.5.1.23. Turmalino grupė 46
1.5.1.24. Organiniai junginiai 47
1.5.1.25. Anglys 47
1.5.2. Elementų gavimas 47
1.5.3. Elementų grupavimas 48
1.5.4. Savybių periodiškumas 50
1.6. Metalai ir nemetalai 51
1.6.1. Elementų cheminis aktyvumas 54
1.6.2. Cheminis gimiringumas 55
1.6.3. Elektrocheminis valentingumas 56
1.6.4. Jonizacijos potencialas 56
1.6.5. Sudėtinės medžiagos 59
1.6.5.1. Binariniai junginiai 59
1.6.5.1.1. Hidridai 60
1.6.5.1.2. Oksidai 65
1.6.5.1.3. Halogenidai 75
1.6.5.1.4. Sulfidai 84
1.6.5.1.5. Karbidai 87
1.6.5.2. Oksojunginiai 88
1.6.5.3. Kompleksiniai junginiai 94
1.6.5.4. Polimeriniai junginiai 107
1.6.5.5. Jonitai 111
1.6.5.6. Neorganiniai polimerai 113
1.6.6. Kitos elementų savybės 132
1.7. Pagrindiniai chemijos dėsniai 133
1.8. Medžiagų agregatinė būsena 135
1.8.1. Plazma 136
1.8.2. Dujinė būsena 137
1.8.3. Skystoji būsena 137
1.8.4. Kieta būsena 138
1.9. Cheminiai ryšiai 142
1.9.1. Joninis arba heteropolinis ryšys 142
1.9.2. Kovalentinis (homeopolinis) ryšys 144
1.9.3. Donorinis-akceptorinis (koordinacinis) ryšys 149
1.9.4. Metališkasis ryšys 151
1.9.5. Tarpmolekulinė sąveika ir vandenilinis ryšys 152
1.10. Tirpalai 154

1.11. Elektrolitinė disociacija 155
1.12. Cheminė pusiausvyra 159
1.13. Cheminių reakcijų tipai 163
1.14. Reakcijų kinetika 169
1.15. Elektrolizė 172
1.16. Galvanika 176
1.17. Termochemija 177
1.18. Koloidai 181

II DALIS. ELEMENTŲ CHEMIJA 185
2.1. Pagrindinių metalų ir jų junginių savybės 186
2.1.1. Aliuminis, Al 186
2.1.2. Geležis, Fe 191
2.1.3. Kalcis, Ca 204
2.1.4. Natris, Na 211
2.1.5. Kalis, K 216
2.1.6. Magnis, Mg 219
2.1.7. Titanas, Ti 224
2.1.8. Chromas, Cr 230
2.1.9. Manganas, Mn 235
2.1.10. Platina, Pt 244
2.1.11. Varis, Cu 248
2.1.12. Cinkas, Zn 255
2.1.13. Gyvsidabris, Hg 258
2.2. Svarbiausių nemetalų savybės 263
2.2.1. Deguonis, O 263
2.2.2. Silicis, Si 268
2.2.3. Anglis, C 276
2.2.4. Chloras, Cl 285
2.2.5. Vandenilis, H 289
2.2.6. Siera, S 292
2.2.7. Azotas, N 300
2.2.8. Fosforas, P 309
2.2.9. Fluoras, F 316

III DALIS. CHEMIJOS UŽDAVINIŲ IR PRATIMŲ SPRENDIMO PAVYZDŽIAI 319
3.1. Stechiometriniai skaičiavimai 320
3.1.1. Medžiagų molekulinė masė 320
3.1.2. Elementų santykio cheminiame junginyje nustatymas 321

3.1.3. Elemento procentinio kiekio nustatymas cheminiame junginyje 321
3.1.4. Medžiagos kiekio nustatymas pagal vieno elemento masės kiekį....321
3.1.5. Elemento kiekio nežinomoje medžiagoje nustatymas....322
3.1.6. Reakcijos produkto kiekio nustatymas pagal reaguojančios medžiagos kiekį....323
3.1.7. Reaguojančios medžiagos nustatymas pagal reakcijos produkto kiekį....323
3.1.8. Vienos reaguojančios medžiagos kiekio nustatymas pagal žinomą kitos reaguojančios medžiagos kiekį....324
3.1.9. Vieno reakcijos produkto kiekio nustatymas pagal kito reakcijos produkto kiekį....324
3.1.10. Negrynų, reaguojančių vandens tirpaluose medžiagų kiekių nustatymas, žinant tų medžiagų grynumo laipsnį arba tirpalo procentinę koncentraciją....325
3.1.11. Reakcijos produkto išeigos nustatymas....325
3.1.12. Reakcijos produkto kiekio nustatymas, žinant reakcijos išeigą....325
3.1.13. Reakcijos produkto kiekio nustatymas, naudojant vienos reaguojančios medžiagos perteklių....326
3.2. Skaičiavimai pagal dujų dėsnius....326
3.2.1. Dujų tūrio masės nustatymas standartinėmis sąlygomis....326
3.2.2. Dujų masės tūrio nustatymas standartinėmis sąlygomis....327
3.2.3. Dujų molekulinės masės nustatymas pagal dujų tūrio masę....327
3.2.4. Dujų tankio nustatymas oro atžvilgiu, žinant jų tankį vandenilio atžvilgiu....327
3.3. Tirpalų koncentracijos nustatymas....328
3.3.1. Procentinių tirpalų gamybai reikalingo tirpinio ir tirpiklio kiekio nustatymas....328
3.3.2. Tirpalo procentinės koncentracijos nustatymas pagal tirpinio ir tirpiklio mases....328
3.3.3. Vandens kiekio nustatymas skiedžiant procentinius tirpalus....329
3.3.4. Tirpalų molinės koncentracijos nustatymas....329
3.3.5. Rūgščių ir šarmų procentinių tirpalų tankio nustatymas....330
3.4. Kiti tirpalų uždaviniai....330
3.5. Bendrieji uždaviniai....332
3.6. Elementų chemijos uždaviniai....342
3.6.1. Vandenilis....342
3.6.2. Halogenų grupė....343
3.6.3. Chalkogenų grupė....347

3.6.4. Azoto (VA) grupė 356
3.6.5. IVA grupė 361
3.6.6. IIIA grupė 371
3.6.7. Šarminių žemių metalų grupė 375
3.6.8. Šarminių metalų grupė 376
3.6.9. Skandžio (IIIB grupė) šeima 378
3.6.10. Titano (IVB grupė) šeima 379
3.6.11. Vanadžio (VB grupė) šeima 381
3.6.12. Chromo (VIB grupė) šeima 382
3.6.13. Mangano(VIIB grupė) grupė 384
3.6.14. Geležies ir platinos šeimų metalai 386
3.6.15. Vario šeimos metalai 389
3.6.16. Cinko šeima 391

IV DALIS. UŽDUOTYS 393
4.1. Pagrindinės chemijos sąvokos ir dėsniai 394
4.2. Atominė-molekulinė teorija 396
4.3. Cheminiai simboliai ir formulės 396
4.4. Cheminės lygtys 398
4.5. Elementų oksidacijos junginiuose laipsnis 399
4.6. Atomų elektronų apvalkalai 399
4.7. Cheminių elementų periodinis dėsnis 399
4.8. Vanduo ir vandeniniai tirpalai 400
4.9. Neorganinių junginių klasės 402
4.10. Elektrolitinė disociacija 405
4.11. Halogenai 407
4.12. Siera ir jos junginiai 411
4.13. Azoto grupės elementai 412
4.14. Anglies ir silicio junginiai 415
4.15. Alavas ir švinas 417
4.16. Aliuminis 419
4.17. IIA grupės metalai 420
4.18. Šarminiai metalai 421
4.19. Chromas ir manganas 422
4.20. Geležis 423
4.21. Vario šeimos metalai 424
4.22. Cinko šeimos metalai 425

LITERATŪRA 427

PRATARMĖ

Vadovėlis skirtas aukštųjų mokyklų dieninių ir neakivaizdinių studijų studentams, kurie studijuoja bendrosios arba neorganinės chemijos dalykus. Labiausiai jis tinka Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos (8 kreditai), Statybos ir architektūros bei Dizaino ir technologijų (4 kreditai) fakultetų studentams. Tačiau autoriai tikisi, kad jis bus naudingas ir kitų KTU fakultetų, kitų aukštųjų mokyklų bei kolegijų studentams.

Pastarąjį dešimtmetį KTU Neorganinės chemijos katedros pedagogai panašaus pobūdžio, tik kur kas mažesnės apimties neorganinės chemijos teorinių pagrindų vadovėlius yra rašę ir leidę 1999 metais (V. Janickis, E. Rinkevičienė, J. Šukytė, A. Žarnauskas. Neorganinė chemija. Kaunas: Technologija, 1999), pakartotinai – 2000 ir 2003 metais (V. Janickis, E. Rinkevičienė, J. Šukytė, A. Žarnauskas. Bendrosios ir neorganinės chemijos pagrindai. Kaunas: Technologija, 2003) ir 2004 metais (V. Janickis, E. Kreivėnienė. Neorganinės chemijos teoriniai pagrindai, praktikos darbai ir uždaviniai. Kaunas: Technologija, 2004). Neorganinės chemijos laboratorinių ir praktikos darbų mokomoji knyga buvo išleista 2000 metais (V. Janickis, N. Kreivėnienė, E. Rinkevičienė, A. Žarnauskas. Neorganinės chemijos praktikos ir sintezės darbai. Kaunas: Technologija, 2000). Deja, knygynuose ir bibliotekose tų knygų mažai.

Šis vadovėlis nuo minėtųjų skiriasi tiek turiniu, tiek sandara. Jame išdėstyti svarbiausių bendrosios ir neorganinės chemijos temų teoriniai pagrindai, elementų chemijos pagrindai, aprašyti šių temų pratimai ir uždaviniai, pateikta nemažai kontrolinių klausimų ir uždavinių žinioms pasitikrinti.

Vadovėlio pirmojoje dalyje, kuri pavadinta „Chemijos pagrindai“, pirmiausia susipažįstama su chemijos istorine raida, medžiagų gavimo būdais, atomų ir molekulių sudėtimi, svarbiausiomis chemijos sąvokomis, plačia gamtinių mineralų apžvalga, bendrais chemijos dėsningumais, svarbiausiomis binarinių junginių grupėmis, medžiagų agregatinėmis būsenomis, cheminio ryšio rūšimis, tirpalų chemija, elektrochemijos, termochemijos ir koloidų chemijos svarbiausiais teiginiais.

Antrojoje vadovėlio dalyje, pavadintoje „Elementų chemija“, aprašytos pagrindinės svarbiausių metalų (aliuminio, geležies, kalcio, natrio, kalio, magnio, titano, chromo, mangano, platinos, vario, cinko, gyvsidabrio) ir nemetalų (deguonies, silicio, anglies, chloro, vandenilio, sieros, azoto, fosforo, fluoro) ir jų svarbiausių junginių savybės, paplitimas gamtoje, jų gavimo būdai ir naudojimas.

Trečioji vadovėlio dalis, – „Chemijos uždavinių ir pratimų sprendimo pavyzdžiai“ skirta konkrečioms chemijos užduotims spręsti, pateikta stechio-

metrinių skaičiavimų, skaičiavimų pagal dujų dėsnius pavyzdžių, tirpalų koncentracijų ir savybių apskaičiavimo pavyzdžių, elementų chemijos užduočių sprendimų.

Ketvirtojoje vadovėlio dalyje, pavadintoje „Užduotys", pateikti klausimai ir uždaviniai, liečiantys tiek „Chemijos pagrindų" (I dalis), tiek „Elementų chemijos" (II dalis) temas.

Taigi vadovėlis apima svarbiausius teorinius ir praktinius bendrosios ir neorganinės chemijos dalykus. Jis parašytas norint palengvinti chemijos studijas, kad studentas vienoje knygoje rastų teorinius neorganinės chemijos pagrindus ir duomenis apie svarbiausius elementus ir jų junginius, galėtų atlikti praktines bendrosios ir neorganinės chemijos užduotis, savo žinias pasitikrintų atsakydamas į kontrolinius klausimus bei spręsdamas chemijos uždavinius.

Chemijos užduočių sprendimai yra viena svarbiausių chemijos žinių įgijimo metodikos dalių. Bendrosios ir neorganinės chemijos dalykai yra baziniai, nuo jų prasideda I kurso studentų studijos cheminio ir technologinio profilio aukštosiose mokyklose. Dėl nepakankamos eksperimentinės bazės dalyje Lietuvos gimnazijų ir vidurinių mokyklų chemijos mokymas būna nevisavertis. Į aukštąsias mokyklas I kurso studentai įstoja chemijos dalykų studijoms pasirengę labai nevienodai. Todėl nemaža dalis studentų bendrosios ir neorganinės chemijos užsiėmimų pradžioje turi susipažinti net su įprastomis chemijos sąvokomis, taisyklėmis, dėsningumais. Cheminio ir technologinio profilio specialybių studentams ypač svarbu išmokti tvarkyti, sisteminti ir apibendrinti eksperimentinius duomenis, juos apdoroti, pateikti reakcijų lygčių, skaičiuočių ir grafikų pavidalu, padaryti pagrįstas išvadas.

Šis vadovėlis yra platesnis nei minėti panašaus pobūdžio anksčiau išleisti vadovėliai ir mokomosios knygos. Jis turėtų tikti nuodugnesnėms chemijos mokslo studijoms, ypač neorganinio profilio specialybių (neorganinių medžiagų ir cheminių trąšų technologijos, silikatų technologijos) bakalauro ir magistro studijų studentams. Jame pateikta daug užduočių su reikiamais paaiškinimais, užduočių sprendimo pavyzdžių ir užduočių savarankiškai studijuoti.

Tikimės, kad šis vadovėlis bus naudingas ir pramonės darbuotojams, susiduriantiems su bendrąja ir neorganine chemija.

Autoriai dėkoja vadovėlio recenzentams Vilniaus Gedimino technikos universiteto Chemijos katedros profesoriui habilituotam daktarui A. Kazragiui ir KTU docentui daktarui S. Greviui už vertingas pastabas ir patarimus.

Knygos kalbą taisė gerbiamas redaktorius P. Dastikas, kuriam esame dėkingi.

Autoriai

CHEMIJOS PAGRINDAI

Gamta yra sudaryta iš materijos ir yra materiali. Žmonės, stebėdami gamtą ir jos reiškinius, įvairias materijos formas, stengėsi suprasti jų esmę ir panaudoti savo poreikiams. Gamtą tyrė ir stengėsi ją pažinti jau prieš daugelį šimtmečių gyvenusios šumerų, egiptiečių, kinų, indų tautos. Šiuo metu gamtą ir jos reiškinius nagrinėja astronomijos, fizikos, chemijos, geologijos ir biologijos mokslai. Vienas iš pagrindinių gamtos mokslų yra chemijos mokslas. Astronomija yra sudėtingiausias gamtos mokslas. Ji remiasi kosmoso stebėjimu, duomenų atrinkimu ir vykstančių reiškinių matematinių dėsningumų nustatymu. Fizika ir chemija stengiasi gamtoje vykstančius procesus atkartoti ir, remdamasi eksperimentų rezultatais, daryti išvadas. Šie mokslai dar vadinami eksperimentiniais.

Gamtos mokslai savo dėsnius bei taisykles išreiškia matematinėmis lygtimis. Todėl jie priskiriami prie tiksliųjų mokslų. Išaiškinus gamtoje vykstančių procesų dėsningumus, juos gerai pažinus ir supratus, galima numatyti reiškinių vyksmo priežastį, mechanizmą ir eigą. Gamtos reiškinių pažinimas turi praktinę reikšmę, nes, supratus tų reiškinių mechanizmą galima juos valdyti ir nukreipti norima kryptimi, panaudoti saviems poreikiams arba prie jų prisitaikyti.

1.1. CHEMIJA KAIP GAMTOS MOKSLAS

Pagrindinės materijos formos yra medžiaga ir laukas. Medžiaga yra visa tai, iš ko yra sudaryti daiktai ir kūnai. Medžiagos sąvoka ilgainiui kinta. Senovės graikai teigė, kad medžiaga yra sudaryta iš nedaugelio rūšių nedalomų atomų. Šiuo metu nustatyta, kad atomai yra sudėtingos mikrosistemos, sudarytos iš smulkių elementarių dalelių. Medžiagos sąvoka su jos forma nesiejama. Įgavusi geometrinę formą medžiaga vadinama daiktu.

Daugelis gamtos reiškinių vienodai svarbūs ir fizikai ir chemijai. Tarp šių gamtos mokslų griežtos ribos nėra. Tarpinę padėtį tarp fizikos ir chemijos užima fizikinė chemija, nagrinėjanti cheminių procesų šiluminius, elektrinius ir kitus fizikinius reiškinius. Fizika tiria medžiagų fizikines savybes (temperatūrą, elektrines ir magnetines savybes, kristalų formą, tankį ir kietį ir t. t.). Medžiagų cheminės sudėties fizika nekeičia ir netiria. Fizikiniai reiškiniai yra savaiminiai, laikini ir medžiagų savybių grįžtami pokyčiai. Juos nagrinėja fizikos mokslas.

Vykstant cheminiams reiškiniams, pakinta medžiagų cheminė sudėtis, struktūra ir savybės. Pavyzdžiui, magnio vielai degant, magnis tampa magnio oksidu; pilkos spalvos blizganti geležis oksiduodamasi virsta rudai juodais geležies oksido milteliais ir t. t. Gautos naujos medžiagos turi kitą cheminę sudėtį, struktūrą ir savybes. Medžiagų sudėties, struktūros ir savybių pokyčiai vadinami cheminiais reiškiniais arba cheminėmis reakcijomis, juos nagrinėja chemijos mokslas.

Chemija yra mokslas apie natūralias ir sintetines medžiagas. Ji nagrinėja tų medžiagų paplitimą gamtoje, savybes, jų sąveikos galimybę ir panaudojimą žmogaus praktiniame gyvenime. Chemija savo veiklos išvadas patvirtina eksperimentais, t. y. gamtinius reiškinius ir vykstančius cheminius pokyčius stengiasi atkartoti bandymais. Eksperimentų rezultatai ir praktika parodo, ar pasiūlyti chemikų teiginiai ir hipotezės taps teorijomis. Norint geriau pažinti cheminius reiškinius, pati chemija skirstoma į fizikinę ir analitinę, organinę ir neorganinę.

1.2. CHEMIJOS ISTORINĖ RAIDA

Visais amžiais chemija buvo ir yra žmonijos kultūrinio lygio kilimo veiksnys. Žmonės naudoja daug gamtinių ir sintetinių medžiagų. Gamtinės medžiagos dar vadinamos techninių medžiagų žaliavomis. Žaliavos buvo naudojamos kaip tokios (taurieji metalai, molis, smėlis ir t. t.) arba iš jų gaminamos kitos medžiagos. Žaliavos sodrinamos ir iš jų cheminiais būdais išgaunamos reikiamos medžiagos.

Chemijos žinių gausa išsiskyrė senovės egiptiečiai, kinai ir indai. Chemijos pavadinimas yra kilęs iš egiptiečių „chemi“ – juodas. Egiptiečiai mokėjo gaminti aukso lydinius, sugebėjo iš rūdų išgauti varį ir geležį, gamino stiklą, emaliuotus molio dirbinius, muilą, įvairius dažus ir daugelį techninių dalykų. Chemijos žinias jie naudojo gydymo reikmėms, gamino įvairius vaistus. Chaldėjai ir finikiečiai taip pat turėjo nemaža chemijos žinių. Vėliau jų patyrimu pasinaudojo graikai ir romėnai. Visos šios senovės tautos savo cheminėmis žiniomis egiptiečių vis dėlto nepralenkė.

Senovės Kinija, nepriklausomai nuo egiptiečių buvo pasiekusi aukštą kultūros lygį ir plačiai naudojosi chemijos laimėjimais. Jie gamino įvairius dažus, porcelianą, paraką ir daugelį techninių dalykų.

VI–V amžiuose prieš mūsų erą suklestėjo senovės graikų (Elada) valstybė. Senovės graikų filosofai, siekdami paaiškinti gamtoje vykstančius reiškinius, mąstymo būdu iškėlė daug įvairių hipotezių. Daugelis tų hipotezių vėliau tapo teorijomis ir išsilaikė iki šių dienų. Graikų filosofas Demokritas (460–370 m. p.m.e.) pasiūlė atomistinę pasaulio sandaros teoriją, teigdamas, kad mus supančios medžiagos ir daiktai yra sudaryti iš nedalomų atomų. Aristotelis (348–322 m. p.m.e.) manė, kad gamta sudaryta iš keturių pagrindinių pradų: šalčio ir šilumos, sausumo ir drėgmės, taip pat žemės ir ugnies bei vandens ir oro. Tuo metu buvo manoma, kad mus supanti gamta yra įvairios tų pradų (keturių elementų) kombinacijos. Vėliau pirminių pradų arba elementų skaičius buvo padidintas iki septynių, prijungus sierą, gyvsidabrį ir druskas.

Alchemija (VI–XVI m.e. amžiais) susiformavo ir vystėsi feodalizmo laikotarpiu. Alchemijos pradžia siejama su VI amžiumi, nors jos žymus atstovas Gaberis gyveno VIII amžiuje. Alchemikas Gaberis atrado daug naujų cheminių me-

džiagų, tarp jų nitrato ir sulfato rūgštis, daugelį druskų. Alchemija turėjo grynai praktinį tikslą – gauti filosofinį akmenį ir netaurius metalus paversti (transmutuoti) auksu. To meto chemijos žinias rinko ir grupavo dažniausiai dvasininkų luomo žmonės. Chemijos žinios ir atradimai buvo griežtai slepiami. Atskiros pramonės šakos buvo viena nuo kitos griežtai atsiribojusios. Turimos žinios receptų pavidalu tėvų buvo perduodamos vaikams ir laikomos šeimos nuosavybe. Plėtojantis prekybai reikėjo brangių metalų. Todėl buvo siekiama gauti kuo daugiau aukso. Alchemikai metalus laikė planetų antrininkais:

Auksas	Sidabras	Varis	Geležis	Alavas	Švinas	Gyvsidabris
Saulė	Mėnulis	Venera	Marsas	Jupiteris	Saturnas	Merkurijus

XV amžiuje Valentino atrasto stibio alchemikai nepripažino, mat jis neturėjo savo planetos.

Alchemijos periodu buvo siekiama išaiškinti cheminių procesų galimybę. Aukštas metalurgijos išsivystymo lygis senovės Egipte leidžia tarti, kad jie žinojo, kokie cheminiai procesai yra galimi ir kokie negalimi. Reikia manyti, kad jie mokėjo tuos procesus valdyti. Dauguma senovės egiptiečių sukauptų žinių, sudegus Aleksandrijos bibliotekai, pradingo amžiams. Alchemikai stengėsi atrasti būdus, kaip apdoroti metalus, kad jie taptų tauriaisiais. Karams ir laivų statybai reikėjo daug metalų. Todėl buvo plėtojama metalurgija. Susisteminus alchemikų pasiekimus chemijos ir metalurgijos srityse, buvo suprastas alchemikų pagrindinių tikslų klaidingumas.

Plečiantis metalų pramonei ir vaistų gamybai, susidarė sąlygos feodalizmui peraugti į kapitalizmą. Atsirado būtinybė dalytis mokslo laimėjimais, gamybos patyrimu. Tam labai padėjo atsiradusi spauda. Pagrindinius alchemijos tikslus pakeitė medikas Paracelsas (1493–1541 m.) ir metalurgas Agrikola (1494–1555 m.).

Nors alchemijos tikslai buvo klaidingi, mokslui ir gamybai ji davė daug teigiamų rezultatų. Alchemijos klestėjimo periodu buvo sukurta daug naujų chemijos laboratorinių prietaisų ir eksperimentų metodų.

Jatrochemija. Paracelsas pasiūlė filosofinio akmens ir tauriųjų metalų gavimo tikslus pakeisti į vaistų gamybą. Europą siaubę pasikartojantys maro periodai vertė daugiau dėmesio skirti žmogaus egzistencijai ir jo gydymui. Todėl XVI–XVII amžiais atsirado ir išsivystė jatrochemijos (gydytojų chemijos) periodas. Pasak Paracelso žmogus serga todėl, kad jam trūksta tam tikrų elementų. Trūkstamus elementus gydytojai ekstrahuodavo iš augalų. Jatrochemijos didelė teigiamybė buvo tai, kad ji turėjo glaudžius kontaktus su kitais mokslais. Tuo metu susiformavo farmacinės chemijos ir farmakologijos mokslai. Jatrochemija atsikratė alchemikų paslaptingumo ir tapo tikruoju eksperimentiniu mokslu. Tuo periodu atsirado techninės chemijos pradmenys. Ypač

dideli buvo kalnų pramonės ir metalurgijos laimėjimai. Agrikola aprašė tuo metu žinomų metalų gavimo būdus ir savybes.

Flogistono teorija (1700–1774 m.) bandė paaiškinti medžiagų sandarą ir jų degimo procesą. Flogistono teorijos atstovai medžiagas skirstė į flogistono turinčias – degias ir flogistono neturinčias – nedegias. Žymiausias flogistono teorijos atstovas G. Štalis, aiškindamas degimo ir oksidacijos procesus, teigė, kad degiose medžiagose yra flogistono – besvorės medžiagos. Medžiagai degant, flogistonas išlekia ir ji pasunkėja. Flogistono teoriją paneigė A. Lavuazjė (1774 m.), kuris eksperimentiškai įrodė, kad reaguojančių medžiagų masė yra lygi reakcijos produktų masei. Lavuazje nustatė, kad degimas yra jungimosi, o ne skilimo, kaip teigė G. Štalis, reakcija. Su A. Lavuazjė prasideda cheminių eksperimentų ir procesų kiekybinis tyrimas. Taikant kiekybinį procesų tyrimo metodą, buvo nustatyti pagrindiniai chemijos dėsniai.

XIX amžiaus chemija yra chemijos mokslo plėtros pradžia. Violeriui susintetinus šlapalą (karbamidą), Robertui Boiliui pareikalavus, kad chemijos mokslo teiginiai būtų paremti eksperimentais, Dž. Daltonui pasiūlius atomistinę-molekulinę medžiagų sandaros teoriją, buvo nustatyta, jog medžiagų savybės yra jų cheminės sudėties funkcija.

Kekulė ir Butlerovas nustatė, kad medžiagų savybės yra ne tik jų sudėties, bet ir struktūros funkcija, t. y. kad jų savybės priklauso ne tik nuo to, iš kokių elementų atomų yra sudarytos medžiagos, bet ir kaip tie atomai yra išsidėstę jų struktūroje.

XIX amžiaus viduryje buvo nustatyta atomų jungimosi į molekules ir molekulių tarpusavio sąveikos priežastis. Išsiaiškinta, kad tokio jungimosi pagrindas yra termodinaminė medžiagų sąveika, t. y. kad iš atomų sudarytų molekulių vidinė energija yra mažesnė už molekulę sudarančių atomų energijų sumą. Išskirtos energijos kiekis nulemia sudarytos molekulės termodinaminį patvarumą.

XX amžiaus chemija daug dėmesio skyrė biologinių procesų tyrimams, stengėsi sukurti pakankamą sintetinių biologinių medžiagų kiekį, plėtoti biochemijos mokslą. To meto chemijos mokslui būdingas žinių pasidalijimas, chemijos problemos buvo sprendžiamos suvienijant daugelio mokslininkų pastangas. Atlikdami cheminius eksperimentus, XX amžiaus mokslininkai pradžioje įvertindavo procesų termodinaminę tikimybę, reakcijų kinetinius ypatumus ir tik tada nustatydavo optimalias medžiagų sintezės sąlygas.

XIX–XX amžiaus chemijai būdingi radioaktyviųjų medžiagų savybių ir atomų termobranduolinių reakcijų tyrimai. Buvo nustatyta, kad gamtoje nepertraukiamai vyksta sunkiųjų elementų atomų branduolių sintezė iš lengvesniųjų sunkiųjų elementų ir sunkiųjų atomų branduolių skaidymosi į lengvesniuosius elementus procesas, t. y. elementų atomai nuolat susidaro ir suyra. Tuo remiantis šilumos ir elektros gamybai buvo panaudota termobranduolinė energija.

1.3. GRYNA MEDŽIAGA IR MEDŽIAGŲ MIŠINYS

Neorganinėje ir organinėje chemijoje žinome labai daug įvairių individualių medžiagų, turinčių joms būdingų savybių kompleksą. Tokios medžiagos turi apibrėžtą tam tikrą cheminę sudėtį ir atomų išsidėstymą molekulėse – struktūrą. Jos vadinamos grynosiomis cheminėmis medžiagomis.

Dažnai susiduriame su grynųjų medžiagų mišiniais. Medžiagų mišiniai neturi individualioms medžiagoms būdingų savybių. Grynosios medžiagos iš mišinių gali būti išskirtos fizikiniais (magnetu, lydant, tirpinant ir t. t.) metodais, nepakeičiant jų cheminės sudėties. Chemija nagrinėja individualių grynųjų medžiagų savybes, jų sąveikos su kitomis medžiagomis galimybę ir kinetiką. Chemija tiria ne tik grynųjų medžiagų, bet ir jų tirpalų savybes. Daugelis cheminių medžiagų gaunamos iš gamtinių junginių. Tokie junginiai naudojami kaip žaliava individualių medžiagų gamybai.

1.3.1. GRYNŲ MEDŽIAGŲ GAVIMAS

1.3.1.1. Distiliavimas

Skysčiams būdinga tam tikra virimo temperatūra. Kai kaitinamų skysčių paviršiaus molekulių slėgis susilygina su aplinkos atmosferos slėgiu, skysčio molekulės atsiplėšia nuo skysčio paviršiaus ir garuoja. Pavyzdžiui, grynas vanduo verda 100 °C, grynas etilo alkoholis – 78 °C temperatūroje ir t. t. Verdant vandens ir etilo alkoholio mišiniui, alkoholis išgaruoja, o šaldant rinktuve jo garus, yra surenkamas. Toks procesas vadinamas distiliavimu. Iš etilo alkoholio ir vandens mišinio nudistiliavus etilo alkoholį, lieka vanduo.

Skysčiuose ištirpintos kietos medžiagos vadinamos tirpiniu, o pats skystis – tirpikliu. Verdant druskų vandeninius tirpalus, nudistiliuojamas gryno vandens distiliatas. Distiliuojama, kai reikia nuo tirpiklių atskirti tirpias kietas medžiagas arba kai norima atskirti skirtingą virimo temperatūrą turinčius skysčius. Kai skysčių virimo temperatūros yra artimos, distiliuojant tiksliai atskirti jų nepavyksta. Tada rinktuvuose surenkamos atskiros distiliato frakcijos, o distiliavimas vadinamas frakciniu distiliavimu.

Terminiu distiliavimu iš lydžių (lyd. t. < 1000 °C) metalų mišinių išskiriami lengvalydžiai šarminiai, šarminių žemių metalai ir cerio grupės lantanoidai.

1.3.1.2. Sublimavimas

Kai kurios lengvalydės kietos medžiagos aukštesnėje temperatūroje virsta tiesiog garais. Aušdami tokių medžiagų garai vėl tampa kietomis medžiagomis. Kietų medžiagų virsmo garais temperatūra vadinama medžiagų lakumu. Lakūs yra jodas, naftalinas, kamparas ir daugelis kitų medžiagų. Lakios medžiagos atskyrimas nuo nelakios vadinamas sublimavimu – nugarinimu.

1.3.1.3. Filtravimas

Filtravimu atskiriama medžiagų tirpi dalis nuo jos netirpios dalies. Skystį nuo kietos medžiagos netiksliai galima atskirti skystį nupilant (dekantuojant) arba praleidžiant skystį ir kietą medžiagą pro filtravimo popierių – filtruojant. Tam tikslui naudojami konusinės arba Gučo (sudarant vakuumą) formos filtrai. Filtravimo popieriaus tankis parenkamas pagal nuosėdų grūdelių dydį.

1.3.1.4. Kristalizavimas ir frakcinis kristalizavimas

Šalinant iš nesočiojo tirpalo tirpiklį, pasiekiama būsena, kai tirpalas tirpinio atžvilgiu tampa persotintas ir ištirpusi medžiaga pradeda išsiskirti iš tirpalo – kristalizuotis. Maksimalus tam tikroje temperatūroje ištirpusios medžiagos kiekis tirpalo tūrio vienete vadinamas tos medžiagos tirpumu. Kiekviena medžiaga tirpiklyje turi jai būdingą tirpumą. Kai tirpiklyje yra kelios skirtingo tirpumo medžiagos, garinant tokį tirpalą, pradžioje skiriasi mažiausiai tirpi kieta medžiaga, o tirpesnės medžiagos lieka tirpale. Kai medžiagų tirpumas mažai skiriasi, jos kristalizuojamos frakciniu (daliniu) būdu.

1.3.1.5. Elektrolitinis rafinavimas

Elektrolitiniu rafinavimu gryninami techniškai gauti metalai (varis, kadmis, sidabras ir kiti). Gaminamas norimo gryninti metalo elektrolito tirpalas. Anodu yra techniškai gautas negrynas metalas, o katodas – gryno metalo plokštelė. Parenkama elektrolizei optimali skilimo įtampa, kuriai esant ant katodo nusėda grynas metalas.

1.3.1.6. Zoninis lydymas

Techniškai gauto metalo strypas slenka ir kaitinamas taip, kad kaitinimo zonoje metalas išsilydytų, o po to metalui auštant ir kristalizuojantis iš jo šalintųsi priemaišos. Kaitinimo zonai slenkant iš vieno strypo galo į kitą, iš metalų šalinamos priemaišos. Pakartotiniu zoniniu lydymu gaunami ypač gryni metalai.

Šiuolaikinėje technikoje, gaminant puslaidininkius, grynųjų metalų paklausa nuolat didėja.

1.4. ATOMAI IR MOLEKULĖS

Atomas – tai mažiausia cheminio elemento dalelė, turinti visas jo savybes.

Cheminis elementas – vienodą branduolio krūvį turinčių atomų visuma.

Molekulė – mažiausia medžiagos dalelė, turinti esmines tos medžiagos savybes. Visas medžiagai būdingas fizikines ir chemines savybes turi ne viena molekulė, bet jų visuma.

Atomų pagrindinių elementarių dalelių savybės

Dalelė	Simbolis	Krūvis, C	Sąl. vienetas	Rimties masė, g	a.v.
Protonas	P	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$	+1	$1{,}672 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Neutronas	N	0	0	$1{,}675 \cdot 10^{-24}$	1,00867
Elektronas	E	$-1{,}602 \cdot 10^{-19}$	–1	$9{,}109 \cdot 10^{-28}$	0,000549

Kiekvienos grynos vieninės ir sudėtinės medžiagos atomai ir molekulės yra tarpusavyje vienodi ir turi jiems būdingų cheminių ir fizikinių savybių. Fizikiniuose procesuose tokios atominės ir molekulinės dalelės chemiškai nekinta. Tačiau grynų medžiagų atomai ir molekulės gali sąveikauti su kitų grynų medžiagų atomais ir molekulėmis ir sudaryti naujas medžiagas. Grynų medžiagų cheminė sąveika vadinama chemine reakcija. Cheminė reakcija yra vienų medžiagų atomų ir molekulių virsmas kitų medžiagų molekulėmis. Pavyzdžiui, su vandeniu sąveikaujant degtoms kalkėms CaO, susidaro gesintos kalkės – kalcio hidroksidas $Ca(OH)_2$; kaitinant raudono gyvsidabrio oksido HgO miltelius, susidaro metalinis gyvsidabris Hg ir deguonis O_2. Gautų medžiagų (reakcijos produktų) – gyvsidabrio ir deguonies savybės iš esmės skiriasi nuo gyvsidabrio oksido savybių. Atomas yra cheminėmis priemonėmis nedalijama patvari elemento dalelė. Iš atomų yra sudarytos visų medžiagų molekulės. Nevienodas reaguojančių medžiagų atomų santykis ir jų skirtingas išsidėstymas molekulių struktūroje lemia skirtingas reakcijos produktų savybes.

Atomo sąvoką į chemijos mokslą įvedė Dž. Daltonas. Kaip minėta pradžioje, atomas yra mažiausia elemento dalelė, turinti visas jo fizikines ir chemines savybes. Individualios medžiagos yra sudarytos iš vienarūšių molekulių. Molekulė yra mažiausia medžiagos dalelė, turinti jai būdingas savybes.

1.4.1. ATOMŲ SUDĖTIS

XIX amžiaus ketvirtajame ketvirtyje buvo nustatyta, kad atomas yra sudėtingas mikropasaulis, sudarytas iš elementarių dalelių. Elektronų buvimą atomuose ir jų krūvį ($e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ kulono) nustatė M. Faradėjus, remdamasis elektrolizės dėsningumais bei elektrocheminio ekvivalento ir Avogadro skaičiaus santykiu, t. y. $96493 : 6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ kulono. Elektronų buvimas metaluose vėliau buvo patvirtintas kaitinant metalus. 1896 metais H. Bekerelis nustatė, kad uranas, išspinduliuodamas nematomas daleles, veikia fotografines plokšteles. Taip buvo nustatytas natūralus urano radioaktyvumas. Irena ir Pjeras Kiuri 1898 m. nustatė, kad urano rūdoje yra radioaktyvių urano, torio, radžio ir polonio elementų.

E. Rezerfordas (1871–1937 m.) nustatė radioaktyviųjų medžiagų α dalelių ($^4_2He^{2+}$) ir β dalelių (elektronų) spinduliuotę. Vėliau E. Rezerfordas,

O. Geigeris, O. Marsdenas nustatė, kad didžioji dauguma α dalelių nenukrypdamos pereina plonas metalų plokšteles ir tik viena iš 8000 pakeičia judėjimo kryptį. Tuo remdamasis E. Rezerfordas 1911 metais pasiūlė planetinį atomo modelį, kurio centre – branduolyje yra sukoncentruota jo masė ir teigiamas krūvis, o apie branduolį koncentrinėmis orbitomis skrieja neigiamo krūvio elektronai. Elektrono masę – 0,000549 a. v. nustatė R. Milikėnas (1868–1953 m.).

1932 metais Dž. Čedvikas nustatė, kad atomų branduoliuose yra teigiamų protonų (masės skaičius 1,00728 a.v.) ir neutralių neutronų, kurių masės skaičius 1,008665 a. v. D. Ivanenko, E. Gaponas ir V. Heizenbergas įrodė, kad elementų atomų branduolyje neutronų skaičius *N* yra lygus jo masės skaičiaus *A* ir eilės numerio *Z* skirtumui:

$$N = A - Z.$$

Nustačius atomuose protonų ir neutronų skaičių, buvo atskleista izotopų (graikų *izos* – vienodas, *topos* – vieta) buvimo priežastis. F. Astonas nustatė, kad elementų izotopai turi vienodus protonų (vienodas eilės numeris), bet skirtingus neutronų ir masės skaičius. Elementų izotopų patvarumas yra skirtingas ir todėl gamtoje randamų elementų izotopų santykis būna skirtingas. Pavyzdžiui, gamtoje randamų chloro izotopų, kurių masės skaičius yra 35 ir kurių masės skaičius yra 37, santykis yra 3:1, todėl chloro izotopų mišinio masės skaičius lygus 35,45. Gamtinį vandenilį sudaro 99,984 % pročio $^{1}_{1}H$; 0,016 % $^{2}_{1}H$ (arba D) deuterio ir 6 gramai $^{3}_{1}H$ (arba T) tričio izotopai. Protis sudaro įprastos sudėties, o deuteris – sunkųjį vandenį. Tik 26 elementai izotopų nesudaro. Jie vadinami monoizotopiniais.

1.4.2. ATOMŲ ELEKTRONINĖ SANDARA

1913 metais N. Boras, nurodydamas E. Rezerfordo atomo planetinio modelio trūkumus, pasiūlė vandenilio atomo sandaros teoriją. N. Boras (1885–1962 m.) vandenilio atomo teorijos pirmuoju postulatu teigė, kad elektronai atomuose juda tam tikrais takais – stacionariomis orbitomis, neišspinduliuodami energijos. Antruoju postulatu N. Boras teigė, kad, elektronui peršokant iš vienos stacionarios orbitos į kitą, jo energija pakinta šuoliu – kvantais. Pasak M. Planko (1858–1947 m.) energijos veikimo kvantas lygus $h = 6{,}607 \cdot 10^{-27}$ erg.s. Kad elektronas judėtų stacionaria orbita, jo išcentrinė jėga turi būti lygi elektrono ir branduolio traukos jėgai. Tam tikrą išcentrinę jėgą turi atitikti atitinkamas orbitos spindulys arba nuotolis nuo branduolio. Tas nuotolis taip pat turi keistis laipsniškai. Pirmos stacionarios orbitos spindulys sudaro 0,053 nm. Kitų orbitų spinduliai yra n^2 kartų didesni. A. Zomerfeldas (1868–1951 m.), tobulindamas N. Boro vandenilio atomo modelį, teigė, kad elektronai gali turėti

elipsines orbitas. Apie atomo branduolį skriedamas elektronas, turi tam tikrą energijos kiekį, todėl sakome, kad jis turi tam tikrą energijos lygmenį.

Kadangi, kaip teigia L. de Broilis, atomų elektronai kartu turi ir bangų, ir dalelių (dualistinių) savybių, sakome, kad elektronai atome sudaro judančią atitinkama orbitale elektronų bangą arba tam tikro krūvio elektronų debesį.

Daugiaelektroniuose atomuose elektronai išsidėsto pagal mažiausios energijos ir V. Paulio principus bei F. Hundo taisyklę. Pradžioje elektronai užpildo mažiausios energijos (arčiausiai atomo branduolio) esantį elektronų sluoksnį, o paskui nuosekliai ir kitus elektronų sluoksnius. Pasluoksnių elektronų orbitalės pradžioje elektronais užpildomos po vieną, o kai tuščių elektronų orbitalių nebelieka, orbitalėse elektronai porinami. Daugiaelektronio atomo elektronų išsidėstymas nusakomas jų energijos dydžiais, kurie išreiškiami keturiais kvantų skaičiais.

Pagrindinis kvantų skaičius n apibūdina elektrono debesies nuotolio nuo branduolio atstumą, arba elektronų sluoksnio numerį. Jie žymimi taip:

1	2	3	4	5	6	7
K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*

Šalutinis (orbitinis arba azimutinis) kvantų skaičius l apibūdina elektronų pasluoksnį, elektronų orbitalės formą ir jo galimos vertės priklauso nuo pagrindinio kvantų skaičiaus. Šalutiniai kvantų skaičiai gali turėti visas sveikųjų skaičių vertes, bet vienetu mažesnes ($n - l$) negu pagrindinis kvantų skaičius:

0	1	2	3	4	5
s	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

Pirmasis elektronų sluoksnis K, kai $n = 1$, tai $l = 0$ ir orbitalė turi sferos formą ir žymima raide *s*. Antrasis elektronų sluoksnis *L*, kai $n = 2$, tai $l = 1$ ir 0 ir orbitalės turi hantelio ir sferos formas ir žymimos raidėmis *p* ir *s*. Trečiasis elektronų sluoksnio *M* ($n = 3$) šalutinio kvantų skaičių vertės yra $l = 2$, 1 ir 0, o orbitalės žymimos raidėmis *d*, *p* ir *s*. *d* elektronų orbitalė turi keturlapio formą.

Magnetinis kvantų skaičius m_l nurodo elektronų debesio orientaciją atomo erdvėje, jo orientaciją elektromagnetiniame lauke. Magnetinio kvantų skaičiaus vertės kinta nuo teigiamos, per nulį iki neigiamos šalutinio kvantų skaičiaus vertės:

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$
	$l = s$	
$n = 2$	$l = 1$ ir 0	$m_l = 1, 0$ ir -1
	$l = p \quad s$	$p_x \; p_y \; p_z$
$n = 3$	$l = 2, 1$ ir 0	$m_l = 2, \; 1, \; 0, \; -1, \; -2$
	$l = d \quad p \quad s$	$d_{xy} \; d_{xz} \; d_{yz} \; d_{x^2-y^2} \; d_{z^2}$

$n = 4$ $l = 3, 2, 1$ ir 0 $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$

$l = f\ d\ p\ s$

Pirmojo elektronų sluoksnio sferinė elektronų orbitalė turi nulinę šalutinio kvantų skaičiaus vertę, ji magnetiniame lauke neišsiskaido ir jos magnetinio kvantų skaičiaus vertė $m_l = 0$. Antrojo elektronų sluoksnio $l = 1$ elektronų orbitalės magnetinių kvantų skaičių vertės yra lygios +1, 0 ir –1, t. y. trys *p* tipo orbitalės atomo erdvėje išsiskaido 90° kampu ir užima padėtis p_x, p_y ir p_z ordinatėse. Trečiojo elektronų sluoksnio *d* elektronų orbitalės elektromagnetiniame lauke išsiskaido 2, 1, 0, –1, –2 padėtimis ir atomo erdvę dalija į penkias lygias dalis: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}. Ketvirtojo elektronų sluoksnio šešialapės *f* elektronų orbitalės turi magnetinius kvantų skaičius 3, 2, 1, 0, –1, –2 ir –3, t. y. atomų erdvę dalija į septynias lygias dalis.

Sukinių (spinų) kvantų skaičius m_s turi + ½ ir –½ vertes ir rodo elektronų debesies sukinio apie savo ašį kryptį.

Atomuose elektronų išsidėstymas užrašomas elektronų $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ ir t. t., o taip pat elektronų grafinėmis (kvantų dėžutėmis) lygtimis. Pirmajame energijos lygmenyje yra viena (*1s*) elektronų orbitalė, antrajame – keturios (*2s*, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), trečiajame – devynios (*3s*, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$) ir t. t. elektronų orbitalės. Vienoje elektronų orbitalėje gali būti ne daugiau kaip du priešingų sukinių elektronai.

Daugiaelektronių atomų elektronai išsidėsto pagal mažiausios energijos, V. Paulio (1900–1958 m.) principus ir F. Hundo taisyklę. Mažiausios energijos principas teigia, kad atomuose elektronai užima padėtis, kuriose jų energija yra mažiausia. Kai mažesnių energijų elektronų orbitalės būna užimtos, jie užima toliau nuo branduolio esančias elektronų orbitales. Pagal V. Paulio principą atome negali būti dviejų elektronų, turinčių vienodus keturis kvantų skaičius. Pasak V. Klečkovskio, atomuose elektronai pradžioje užima tas elektronų orbitales, kuriose jų pagrindinio *n* ir šalutinio *l* kvantų skaičių verčių suma yra mažesnė. Pavyzdžiui, elektronams užpildžius *2p* elektronų orbitalę, kur $n + l = 2 + 1 = 3$, pradedama pildyti *3s* orbitalė, t. y. $n + l = 3 + 0 = 3$. Paskui pildoma *3p* orbitalė, kur $n + l = 4$. Trečiojo sluoksnio *3d* ir ketvirtojo sluoksnio *4s* kvantų skaičių sumos atitinkamai lygios $n + l = 3 + 2 = 5$ ir $n + l = 4 + 0 = 4$. Todėl pradžioje elektronais yra pildoma *4s* orbitalė, o tik po to *3d* elektronų orbitalė. V. Klečkovskio duomenimis, pradžioje elektronais užsipildo *5s*, paskui *4d*; *6s*, o tada *4f* ir *5d* elektronų orbitalės.

Valentinio sluoksnio elektronai būna stacionarios ir sužadintos būsenų. Kai atomų valentiniame sluoksnyje yra elektronų poros ir tuščios elektronų orbitalės, tai, suteikus atomui papildomą kiekį energijos, valentinio sluoksnio elektronų orbitalės skaidosi į tuščias elektronų orbitales. Pavyzdžiui, chloro atomo stacionarios būsenos valentinio sluoksnio elektronai:

[Ne] $3s^2$ $3p_x^2$ $3p_y^2$ $3p_z^1$ → [Ne] $3s^2$ $3p_x^2$ $3p_y^1$ $3p_z^1$ $3d^1$ → [Ne] $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1 3d^1$ → [Ne] $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1 3d^1 3d^1$.

Elementų oksidacijos laipsnius lemia jų atomuose pavienių elektronų skaičius. Tuo galima paaiškinti galimus chloro atomo oksidacijos laipsnius : –1, 0, +1, +3, +5 ir +7.

1.4.3. OKSIDACIJOS LAIPSNIS IR OKSIDACIJOS SKAIČIUS

Sąveikaujant elementų atomams, reduktorių valentiniai elektronai pereina į oksidatorių elektronų orbitales ir pakinta jų elektroninis valentingumas. Sudarant kovalentinius junginius, reduktorių valentiniai elektronai, sudarydami poras su oksidatorių valentiniais elektronais, tik iš dalies būna pritraukiami arčiau oksidatorių. Tačiau šiuo metu sąlygiškai laikoma, kad oksidacijos ir redukcijos (redokso) procesuose elektronai yra visiškai perduodami oksidatoriams, o perduodamų elektronų skaičius vadinamas oksidacijos laipsniu. Elementų oksidacijos laipsnis iš dalies sutampa su jų neigiamuoju elektringumu. Oksidacijos laipsnio skaitinė vertė vadinama oksidacijos skaičiumi. Elementų valentingumą geriau pakeisti oksidacijos skaičiumi, o jo skaitinę vertę – oksidacijos laipsniu. Vieninių medžiagų molekulėse atomų oksidacijos laipsnis ir skaičius lygūs nuliui.

Atomų oksidacijos skaičius gali būti teigiamas, nulinis arba neigiamas. Atomų atiduotų elektronų skaičius lemia jų teigiamą oksidacijos skaičių, o prijungtų elektronų skaičius – neigiamą oksidacijos skaičių. Oksidacijos skaičių turi sudėtinės medžiagos kiekvienas atomas. Jis apskaičiuojamas laikant, kad vandenilio ir šarminių metalų atomų oksidacijos skaičiai lygūs +1, halogenidų jonų lygūs –1, deguonies –2, šarminių žemių metalų katijonų +2. Junginio molekulėje teigiamų ir neigiamų oksidacijos skaičių suma lygi nuliui.

Elementų atomų savybes lemia valentinių elektronų išsidėstymas. Elementų atomų valentinio elektronų sluoksnio konfigūracija trumpai užrašoma, nurodant kilniųjų elementų atomą ir valentinio sluoksnio elektronus. Pavyzdžiui, mangano $_{25}$Mn elektronų konfigūracija: *[Ar]* $4s^2 3d^5$; $_{56}$Ba elektronų konfigūracija: *[Xe]* $6s^2$. Gerokai vaizdžiau elementų atomų elektronų išsidėstymas užrašomas elektronų grafinėmis lygtimis, nurodant kvantų dėžutėse elektronų sukinių inkariukus. Pavyzdžiui, $_{25}$Mn elektronų konfigūracija :

$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^2$	$2p_y^2$	$2p_z^2$	$3s^2$	$3p_x^2$	$3p_y^2$	$3p_z^2$	$4s^2$	$3d_{xy}$	$3d_{xz}$	$3d_{yz}$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{z^2}$
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑

Elementų atomų elektronams pereinant iš vienos elektronų orbitalės į kitą, išspinduliuotos energijos kiekis lemia atomų spektrus. Apskaičiuotas ir eksperimentiškai nustatytas vandenilio atomo Balmerio spektrai labai gerai sutapo. Vandenilio spektre matomos šviesos bangų ilgis išreiškiamas formule:

$$1/\lambda = 109 \cdot 677{,}7(1/2^2 - 1/n^2), \text{ kai } n > 2.$$

Vandenilio atomas turi Balmerio, Laimano ($n = 2, 3, 4$), Pašeno ($n = 4, 5, 6$), Breketo ($n = 5, 6$) ir Pfundo ($n = 6$) spektrų serijas.

A. Zomerfeldas 1915 metais apskaičiavo, kad atomuose elektronai juda elipsinėmis orbitomis, kurių viename židinyje yra atomo branduolys. Todėl Zomerfeldui teko imti pagrindinį n ir šalutinį l kvantų skaičius. Kai atomo pašalinė jėga neveikia, pavyzdžiui, jo neveikia stiprus magnetinis laukas, tai elektrono masė priklauso nuo jo greičio ir nusakoma pagrindiniu kvantų skaičiumi. Veikiant atomus stipriu magnetiniu lauku, jų elektronų energijai nustatyti, be pagrindinio kvantų skaičiaus, reikia imti magnetinio lauko kvantų skaičių, kuris nusako elektronų orbitalių išsiskaidymą elektronų sluoksnyje. Tada p elektronų trys orbitalės viena kitos atžvilgiu išsidėsto 90° kampu, penkios d elektronų orbitalės atomo sferą dalija į penkias lygias dalis ir septynios f elektronų orbitalės dalija į septynias lygias dalis.

1.5. ELEMENTAI IR JUNGINIAI

Vienarūšių atomų sankaupa, turinti vienodus atomų branduolių krūvius, vadinama elementu. Elementų branduolio krūvį lemia juose esančių protonų skaičius, o jo masę – protonų ir neutronų masių suma. Protonų skaičius parodo elemento eilės numerį. Elemento eilės numeris parodo elektronų skaičių jo apvalkale. Iš elemento masės skaičiaus (atominės masės) atėmus jo eilės numerį (protonų skaičių), apskaičiuojamas atomo branduolyje esančių neutronų skaičius.

Iš vieno elemento atomų sudarytos medžiagos vadinamos vieninėmis, o medžiagos, sudarytos iš kelių elementų atomų, vadinamos sudėtinėmis arba cheminiais junginiais. Elementų alotropinės savybės ir jų alotropinės modifikacijos lemia tai, kad vieninių medžiagų yra daugiau negu elementų. Pavyzdžiui, anglies elementas sudaro deimanto, grafito, karbino ir polikomuleno alotropines modifikacijas. Dalyvaujant geležies arba platinos katalizatoriui, grafitas tampa 0,5÷4,0 mm dydžio deimanto grūdeliais 1400÷1600 °C temperatūroje ir 60000÷80000 atm slėgyje. Medžiagas, kurias chemiškai galima suskaidyti į paprastesnes – vienines medžiagas, vadiname junginiais. Pavyzdžiui, gyvsidabrio(II) oksido HgO sudėtinę medžiagą galima suskaidyti į gyvsidabrio metalą ir deguonies nemetalą. Vieninių medžiagų nei fizikiniais, nei cheminiais metodais toliau skaidyti nebegalima ir jos vadinamos elementais. Vienos rūšies atomų visuma, turinti vienodą atomų branduolio krūvį, vadinama cheminiu elementu.

Vienines medžiagas sudaro vieno elemento, o sudėtines – kelių elementų atomai. Šiuo metu žinomi 108 elementai. Iš jų 92 elementai randami gamtoje. Buityje ir technikoje dažnai naudojamas nedidelis skaičius (Fe – 5,5 %, Al – 7,45 %, Si – 26,0 %, Ca – 3,25 %, Na – 2,6 %, K – 2,4 %, Mg – 2,35 %, Cu, Pb, Ni, Sn, Ag, Au, C – 0,35 %, N, O – 47,5 % ir S 0,1 %) elementų. Kiti ele-

mentai naudojami rečiau. Kai kurie elementai (O, Si, Al, Fe, Na, Ca, K, Mg, Ti, C ir H) sudaro beveik 99 % visos Žemės plutos. Kiti elementai gamtoje randami labai nedideliais kiekiais ir vadinami retaisiais žemės elementais.

Tas pats elementas gali sudaryti kelias skirtingų savybių medžiagas. Pavyzdžiui, anglies atomai, struktūroje išsidėstydami tetraedriškai, sudaro deimantą, o heksagoniškai – grafitą; dviatomė deguonies molekulė sudaro molekulinį deguonį, o triatomė – ozoną.

Geochemija tiria cheminių elementų pasiskirstymą Žemėje. Geochemija Žemės rutulį skirsto į keturis sluoksnius – zonas: centrinę geležies zoną, arba siderosferą; mineralų zoną, arba chalkosferą; Žemės plutą, arba litosferą, ir dujinę – atmosferą. Chemijai daugiausiai rūpi lengvai prieinamos zonos – litosfera ir atmosfera. Iš jų gaunamos visos žmogui reikalingos medžiagos.

Sausą atmosferos orą (tūrio %) sudaro 78,03 % azoto, 20,99 % deguonies, 0,93 % argono, 0,033 % CO_2 ir labai nedideliais kiekiais vandenilis (0,001 %) ir kitos kilniosios dujos. Įprastomis sąlygomis ore būna apie 2,5 % vandens garų.

Žemės paviršiaus 16 km storio sluoksnis turi visus žinomus gamtoje elementus. Cheminių elementų kiekis Žemės plutoje išreiškiamas jų procentiniu masės kiekiu, kuris vadinamas klarku. Vienų elementų (deguonies – 45,5 %, aliuminio – 8,3 %) yra labai daug, o kitų tik pėdsakai.

Elementų kiekis Žemės plutoje, masės %

Elementas	Kiekis, %	Elementas	Kiekis, %	Elementas	Kiekis, %
O	45,50	Mn	0,106	Rb	0,0078
Si	27,20	F	0,054	Zn	0,0076
Al	8,30	Ba	0,039	Cu	0,0068
Fe	6,20	Sr	0,038	Co	0,0029
Ca	4,66	S	0,034	N	0,0019
Mg	2,76	C	0,018	Pb	0,0013
Na	2,27	Zr	0,016	B	0,0009
K	1,84	V	0,0136	Ag	0,000008
Ti	0,63	Cl	0,0126	Hg	0,000008
H	0,15	Cr	0,0122	Pt	0,000001
P	0,11	Ni	0,0099	Au	0,0000004

1.5.1. GAMTINIAI MINERALAI

Cheminiai elementai gamtoje randami gryni (grynuolių) arba junginiuose su kitais elementais. Gamtiniai junginiai, iš kurių technikoje išgaunami elementai, vadinami tų elementų rūdomis. Rūdos pagal bendrus požymius skirstomos į klases. Iš viso turime 12 mineralų klasių: grynuoliai, sulfidai, oksidai,

chloridai, karbonatai, sulfatai, fosfatai ir arsenatai, boratai, nitratai, bendra volframatų, molibdatų, chromatų, uranatų grupė, silikatai ir organinės medžiagos.

1.5.1.1. Grynuoliai

Grynu pavidalu gamtoje randami tik pasyvieji metalai: auksas, sidabras, varis, platina, švinas, gyvsidabris, arsenas, stibis, bismutas, meteoritinė geležis. Gryni randami kai kurie metaloidai: siera, deimantas, grafitas.

Auksas kasamas iš kvarco, gneiso, granito ir kitų uolienų gyslų. Jis dažnai būna šalia pirito FeS_2, auripigmento As_2S_3 ir kitų mineralų. Iš upių smėlio auksas išplaunamas. Grynas auksas išskiriamas, tirpinant jį kalio arba natrio cianiduose, o paskui susidariusį $Na[Au(CN)_2]$ redukuojant cinku.

Aukso tankis 19,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0 (pagal Moso skalę). Jis lydosi 1035 °C temperatūroje, tirpsta tik karališkojo vandens (akva regia) tirpale. Aukso grynuoliuose būna apie 10÷28 % sidabro. Kai sidabro kiekis aukse siekia 25÷28 %, toks lydinys vadinamas elektrumu.

Auksas naudojamas pinigams, papuošalams, elektros kontaktams ir elektronikoje. Grynas auksas dėl minkštumo nenaudojamas. Jis dažnai lydomas su sidabru arba variu. Aukso kiekis lydinyje išreiškiamas karatais (1 karatas – 0,205 g). Lietuvoje naudojami aukso lydiniai: 585, 750, 855, 960 ir 980.

Sidabras gamtoje randamas aukso grynuoliuose, šalia vario ir gyvsidabrio, kalcito, fluorito, kvarco gyslose.

Sidabro tankis 10÷11 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0. Jis lydosi 945 °C temperatūroje, tirpsta nitrato rūgštyje.

Sidabras dėl minkštumo naudojamas tik lydiniuose su auksu ir variu. Daugiausia sidabro sunaudojama fotografijoje, vaistams, pinigams ir papuošalams. Sidabro kiekis lydinyje išreiškiamas promilėmis. Lietuvoje naudojami sidabro lydiniai: 800, 875, 900, 925, 950 ir 990.

Varis gamtoje randamas grynas ir malachito $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$, chalkopirito Cu_2FeS_2 mineraluose.

Vario tankis 8,5÷9,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0. Jis lydosi 1050 °C temperatūroje, tirpsta koncentruotoje sulfato rūgštyje, taip pat koncentruotoje ir praskiestoje nitrato rūgštyje.

Grynas varis naudojamas įrankiams, vielai gaminti. Iš jo gaminami smulkūs pinigai – monetos. Vario ir alavo lydiniai vadinami bronzomis, o vario ir cinko lydiniai – žalvariu.

Platina randama kartu su auksu lapelių, žvynelių, kruopelių pavidalu. Platinoje dažnai būna 4÷19 % geležies ir kitų platinos grupės metalų (iridžio, paladžio, osmio, rodžio, rutenio) priemaišų. Gamtinė platina kartais turi vario ir aukso priemaišų.

Platinos tankis 21,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5. Ji lydosi 1775 °C temperatūroje, tirpsta tik karališkojo vandens tirpale.

Platina naudojama chemijos ir fizikos prietaisų gamybai.

Švinas gamtoje grynas randamas labai retai vielos, plaukų, šakų pavidalu. Jis tirpsta nitrato rūgštyje, karštoje koncentruotoje sulfato rūgštyje. Ore švinas greitai praranda blizgesį ir tampa matinis.

Švino tankis 11,4 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1,5, jis lydosi 328 °C temperatūroje.

Naudojamas rūgščių akumuliatorių elektrodams, juo padengiami elektros kabeliai, iš jo gaminami švino junginiai chemijoje.

Gyvsidabris yra vienintelis skystas metalas. Jis sukietėja –39,5 °C temperatūroje. Žemėje jis randamas lašelių pavidalu. Kai kurie metalai, tirpdami gyvsidabryje, sudaro lydinius – amalgamas. Gyvsidabris verda 357 °C temperatūroje, bet garuoja ir žemesnėje temperatūroje. Gyvsidabrio garai ir jo junginiai yra labai nuodingi.

Gyvsidabrio tankis 13,6 $g \cdot cm^{-3}$. Jis tirpsta koncentruotoje sulfato rūgštyje, taip pat koncentruotoje ir praskiestoje nitrato rūgštyje.

Gyvsidabris naudojamas gaminant termometrus, barometrus, vaistus, veidrodžius, dantų plombas ir t. t.

Sidabro amalgama Ag_2Hg_2 arba $AgHg_2$ randama gamtoje. Joje būna 26,5÷36 % sidabro. Amalgamoje, be sidabro, būna ir aukso.

Meteoritinė geležis į Žemę patenka iš kosmoso. Joje yra apie 88÷95 % geležies ir 4÷10 % nikelio. Tokia geležis turi oktaedrinę arba heksagoninę struktūrą.

Arsenas gamtoje dažnai būna amorfinis, kartu su sidabro, kobalto rūdomis.

Arseno tankis 5,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,4. Tirpsta oksiduojančiosiose rūgštyse. Arsenas ir jo junginiai yra nuodingi.

Arseno didžiausi kiekiai sunaudojami šratams (su švinu) gaminti, taip pat vaistų (energijos stimuliatorių) gamybai.

Stibis gamtoje randamas retų amorfinių lapelių arba grūdelių pavidalu. Tai trapus baltos spalvos metalas.

Stibio tankis 6,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,0. Jis lydosi 425 °C temperatūroje, tirpsta nitrato rūgštyje ir karališkojo vandens tirpale.

Stibis naudojamas sulydytas su kitais metalais, vaistų gamybai.

Bismutas randamas gana retai amorfinių lapelių arba grūdelių pavidalu. Tai trapus rausvos spalvos metalas.

Bismuto tankis 9,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5. Jis lydosi 270 °C temperatūroje, tirpsta nitrato rūgštyje.

Bismutas naudojamas žemoje temperatūroje lydiems metalų lydiniams (Vudo, Roze ir t. t.) gauti ir medicinoje. Lydinys, kuriame yra 50 % bismuto,

25 % švino, 12,5 % stibio ir 12,5 % kadmio, vadinamas Vudo lydiniu. Jis lydosi 65 °C temperatūroje. Rozė lydinys lydosi 94 °C temperatūroje.

Siera gamtoje randama rombinės sieros pavidalu. Jos kristalai suaugę drūzomis. Siera yra geltonos spalvos, turi riebaus blizgesio, trapi. Ji yra metaloidas, blogas šilumos ir elektros laidininkas, trinama įsielektrina neigiamai.

Sieros tankis 1,9÷2,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1,5÷2,5. Iš rombinės į monoklininą modifikaciją pereina 112,5 °C, lydosi 119,2 °C temperatūroje. Aušinama išlydyta siera pradžioje sudaro monokliniinius, o paskui rombinius kristalus. Taip pasireiškia jos enantiotropiškumas. Siera tirpsta anglies disulfide CS_2 ir eteryje. Užsidega 270 °C temperatūroje ir dega mėlyna liepsna.

Siera naudojama sulfato rūgšties, parako ir degtukų gamybai. Nemaži sieros kiekiai sunaudojami celiuliozės, popieriaus, vaistų gamybai.

Deimantas yra gryna tetraedrinės struktūros anglis. Gamtoje randami labai smulkūs arba kelių centimetrų dydžio, permatomi bespalviai arba pilkos, gelsvos, rausvos, raudonos arba juodos spalvų deimanto kristalai. Kaitinamas be oro deimantas virsta grafitu, o degdamas ore – CO_2 dujomis.

Deimanto tankis 3,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 10. Deimanto masė matuojama karatais. Didžiausi deimantai: Kulinanas – 3024 karatai, Ekselsioras – 971 karatai, Regentas – 136 karatai, Orlovas – 194, Kohinuras – 106 karatai, Sancy – 53 karatai. Šiuo metu dideliame slėgyje ir aukštoje temperatūroje gaunami sintetiniai deimantai.

Grafitas yra heksagoninės struktūros, dažnai amorfinė, minkšta, neskaidri pilkos arba juodos spalvos anglies alotropinė modifikacija. Ore grafitas užsidega 700 °C temperatūroje.

Grafito tankis 2,1÷2,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1,0. Netirpsta rūgštyse ir šarmuose.

Grafitas naudojamas pieštukams, mašinų tepalams, plastmasių priedams, tigliams gaminti.

1.5.1.2. Sulfidai

Daugelis metalų ir metaloidų gamtoje sudaro sulfidinius mineralus. Dažnai būna kartu kelių metalų sulfidų arba dvigubųjų metalų sulfidų mineralai.

Realgaras As_4S_4 sudaro monoklinius kristalus arba amorfinę adatų, kruopelių arba rutuliukų pavidalo pusiau skaidrią raudoną masę.

Realgaro tankis 3,4÷3,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1,5÷2,0. Jis tirpsta karališkame vandenyje ir kalio šarmo tirpaluose, dega mėlyna liepsna.

Naudojamas išdirbant odas, gaminant aršeniką As_2O_3 ir jo preparatus, gaunant gryną arseną.

Auripigmentas As_2S_3 sudaro monoklinius kristalus arba amorfinę lapelių pavidalo permatomą, citrinos spalvos masę. Auripigmentas dažnai gamtoje randamas kartu su realgaru.

Auripigmento tankis 3,4÷3,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1,5÷2,0. Tirpsta kalio šarme.

Naudojamas dažų gamybai ir grynam arsenui išskirti.

Antimonitas (stibnitas) Sb_2S_3 sudaro monoklininius kristalus arba amorfinius pilkus, metalinio blizgesio agregatus.

Antimonito tankis 4,6÷4,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5. Jis lydosi 525 °C temperatūroje, dega žalsva liepsna. Jo miltelius koncentruotas kalio šarmas nudažo tamsiai geltonai ir didelę jo dalį ištirpina. Druskos rūgštis iš antimonito išstumia H_2S dujas.

Naudojamas stibiui išgauti.

Galenitas PbS sudaro kubinius arba monoklininius trapius, neskaidrius, rausvai pilkus kristalus.

Galenito tankis 7,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0. Jis tirpsta nitrato rūgštyje.

Naudojamas metaliniam švinui gauti. Tai yra svarbiausia švino rūda.

Argentitas Ag_2S, kaip ir galenitas, sudaro monoklininius arba kubinius kristalus. Abu yra izomorfiški. Jis yra neskaidrus, pilkai juodos spalvos, su menku metaliniu blizgesiu. Argentitas yra kalus ir lengvai pjaunamas.

Argentito tankis 7,2÷7,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5. Jis tirpsta koncentruotoje nitrato rūgštyje.

Naudojamas sidabrui gauti.

Cinoberis HgS gamtoje randamas šalia vulkanų. Jis sudaro heksagoninius smulkius kristalus arba amorfinius raudonos spalvos agregatus.

Cinoberio tankis 8÷8,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5. Jis tirpsta tik karališkojo vandens tirpale.

Iš cinoberio gaunamas grynas gyvsidabris. Jis naudojamas dažų gamybai.

Chalkozinas Cu_2S sudaro rombinius arba monoklininius kristalus arba pilkai juosvos spalvos amorfinę masę.

Chalkozino tankis 5,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0. Tirpsta karštoje nitrato rūgštyje ir išskiria sierą.

Naudojamas vario metalui gauti.

Sfaleritas ZnS sudaro tetraedrinius trapius, skaidrius, rausvus, geltonus, pilkai raudonus arba juodus kristalus.

Sfalerito tankis 3,9÷4,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0. Jis tirpsta koncentruotoje nitrato rūgštyje. Druskos ir sulfato rūgštys iš sfalerito išstumia vandenilio sulfido H_2S dujas.

Sfaleritas naudojamas cinkui išgauti.

Magnetopiritas Fe_5S_6 – $Fe_{11}S_{12}$ sudaro heksagoninius kristalus arba grūdelių pavidalo neskaidrią geltonos arba vario spalvos amorfinę masę, kuri ilgiau pabuvusi ore paruduoja.

Magnetopirito tankis 4,5÷4,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,25÷4,0. Jis lengvai tirpsta rūgštyse.

Magnetopirite būna iki 5÷7 % nikelio, todėl jis naudojamas kaip žaliava nikeliui gauti.

Be šių sulfidų gamtoje randama bismuto Bi_2S_3, bulanžerito $Pb_5^{II}Sb_4^{III}S_{11}$, laurito RuS_2 ir kitų sulfidinių mineralų.

Nikulinas NiAs sudaro heksagoninius piramidės formos kristalus arba neskaidrią, metalinio blizgio, raudonos arba rudos spalvos amorfinę masę.

Nikulino tankis 7,3÷7,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4,5÷5,5. Tirpsta koncentruotose rūgštyse. Degdamas išskiria česnako kvapą.

Naudojamas nikeliui gauti. Iš jo gaunamas aršenikas As_2O_3. Juo pasinaudojama grynam sidabrui išgauti :

$$2NiAs + 5Ag_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow 10Ag + 2NiSO_4 + As_2O_3 + 3H_2SO_4.$$

Piritas FeS_2. Tą pačią formulę turi ir jo atmaina markazitas. Piritas kristalizuojasi kubiniais (oktaedriniais) kristalais, dažnai sudaro kryžminius dvynius. Tai blizgantis, geltonos spalvos, neskaidrus mineralas, dažnai turi arseno, vario, nikelio, rečiau sidabro ir aukso priemaišų.

Pirito tankis 5,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6. Tirpdamas nitrato rūgštyje, išskiria sierą.

Naudojamas sulfato rūgšties gamybai. Sieringa geležis metalui išgauti nenaudojama.

Markazitas FeS_2 sudaro rombinius neskaidrius geltonai žalsvus kristalus. Kaip ir piritas, jis naudojamas sulfato rūgščiai gaminti.

Arsenopiritas FeAsS sudaro rombinius, į drūzas suaugusius neskaidrius, baltus arba pilkus kristalus. Jis yra izomorfiškas markazitui. Dega mėlyna liepsna su česnako kvapu.

Arsenopirito tankis 6,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6,0. Jis tirpsta nitrato rūgštyje: užpylus druskos rūgšties, skiriasi vandenilio sulfidas.

Naudojamas arsenui ir jo preparatams gauti.

Liolingitas $FeAs_2$ sudaro rombinius neskaidrius, metalinio blizgesio, baltus arba plieno spalvos kristalus. Jis izomorfiškas markazitui. Kaitinant sublimuojasi arsenas.

Liolingito tankis 7,1÷7,4 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5. Naudojamas liolingitas arsenui ir jo junginiams gauti.

Kobaltinas CoAsS kristalizuojasi monokliniėje sistemoje ir sudaro rausvus arba geltonus sidabro blizgesio kristalus. Kobaltino tankis 6÷6,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5. Jis tirpsta karštoje nitrato rūgštyje. Kaitinamas turi arseno kvapą. Naudojamas kobaltui ir jo junginiams gauti.

Smaltinas $CoAs_2$ sudaro monoklininius neskaidrius, metalinio blizgesio baltus arba pilkus kristalus. Smaltino tankis 6÷7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5. Lengvai tirpsta nitrato rūgštyje ir sudaro rausvos spalvos tirpalą. Naudojamas kobalto dažams gaminti ir arsenui gauti.

Mileritas NiS sudaro heksagoninius trapius, geltonos spalvos kristalus. Milerito tankis 5,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5. Jis tirpsta nitrato rūgštyje ir sudaro žalios spalvos tirpalą. Naudojamas nikeliui gauti.

Molibdenitas MoS_2 sudaro heksagoninius pilkos spalvos, minkštus, lanksčius, panašius į grafitą kristalus. Liepsną nudažo gelsvai žalia spalva. Molibdenito tankis 4,7÷4,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1÷1,5.

Naudojamas molibdenui gauti.

Chalkopiritas $CuFeS_2$ sudaro tetraedrinius (dažnai dvynius) gelsvus, neskaidrius, metalinio blizgesio kristalus arba amorfinę masę. Chalkopirito tankis 4,1÷4,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷3,5. Jis tirpsta karštoje nitrato rūgštyje. Naudojamas variui gauti. Iš jo taip pat gaunami vario ir geležies sulfatai. Chalkopiritui yrant susidaro malachitas $Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$ arba azuritas $Cu(OH)_2 \cdot 2CuSO_4$.

Bornitas Cu_3FeS_3 sudaro kubinius margus (raudonos, geltonos, mėlynos arba žalios dėmės), neskaidrius, metalinio blizgesio kristalus.

Bornito tankis 5,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3. Jis tirpsta nitrato rūgštyje ir koncentruotoje druskos rūgštyse.

Naudojamas kaip ir chalkopiritas.

Pirargilitas Ag_3SbS_3 sudaro heksagoninius arba romboedrinius tamsiai raudonus, kartais permatomus, lengvalydžius kristalus.

Pirargilito tankis 5,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5.

Naudojamas sidabrui gauti.

Plouštitas $Ag_2S \cdot As_2S_3$ yra izomorfiškas su pirargilitu. Jis sudaro heksagoninius pusiau skaidrius šviesiai rausvus, deimanto blizgesio, kristalus.

Plouštito tankis 5,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3. Kaitinant skiriasi arseno kvapas.

Naudojamas kaip ir pirargilitas.

Tetraedritas $(Cu_2Ag_2FeZn)_3 \cdot Sb_2S_3$ sudaro tetraedrinius pilkai juodus, lengvalydžius kristalus.

Tetraedrito tankis 4,36÷5,36 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷4. Tirpsta karališkojo vandens tirpale.

Naudojamas stibiui ir kitiems metalams gauti.

1.5.1.3. Oksidai

Kupritas Cu_2O sudaro pusiau skaidrius, raudonos spalvos, metalinio blizgesio kristalus.

Kuprito tankis 6,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,4÷4. Ilgesnį laiką dūlėdamas ore virsta malachitu. Naudojamas variui gauti.

Cinkitas ZnO sudaro heksagoninius, tamsiai raudonos spalvos, pusiau skaidrius, trapius kristalus arba amorfinę masę.

Cinkito tankis 5,5÷5,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4,5÷5. Tirpsta rūgštyse ir lydomas su šarmais. Naudojamas cinkui gauti.

Korundas Al_2O_3 sudaro heksagoninius, pilkai juodos, rausvos, gelsvos spalvos kristalus. Raudonas, skaidrus korundas vadinamas rubinu. Skaidrus mėlynos, geltonos spalvos arba bespalvis korundas vadinamas safyru. Sintetinis korundas gaunamas iš aliuminio oksido ir Cr_2O_3, o sintetinis safyras – naudojant Fe_2O_3 ir TiO_2 priedus. Rubinas ir safyras naudojami kaip brangakmeniai. Smulkiagrūdis korundas su kvarco ir magnetito Fe_3O_4 priemaišomis naudojamas kaip abrazyvi medžiaga.

Korundo tankis 4 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 9.

Hematitas Fe_2O_3 sudaro heksagoninius arba romboedrinius neskaidrius, raudonos spalvos, metalinio blizgesio kristalus. Retai hematitas būna ir amorfinis.

Hematito tankis 4,5÷5,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6. Jo milteliai lėtai tirpsta rūgštyse.

Naudojamas ketui, geležiai ir legiruotiesiems plienams gaminti. Iš hematito geležis išgaunama redukuojant CO dujomis.

Magnetitas Fe_3O_4 ($FeFe_2O_4$) sudaro monoklininius, pilkai juodos spalvos, metalinio blizgesio kristalus. Su juo izomorfiški yra špinelis $MgAl_2O_4$ ir chromitas $FeCr_2O_4$.

Magnetito tankis 4,3÷5,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6,5. Tirpsta karštoje druskos rūgštyje. Naudojamas geležiai gauti.

Špinelis $MgAl_2O_4$ dažnai sudaro kubinius dvynius, bespalvius, pusiau skaidrius, stiklo blizgesio kristalus. Kartais būna rausvos, mėlynos, gelsvos arba net juosvos spalvos. Tai priklauso nuo priemaišų. Skaidrus rausvas arba raudonas špinelis vadinamas skaisčiuoju, rubino špineliu, gelsvai raudonas špinelis – rubiceliu, melsvai raudonas – almandino špineliu.

Mėlynos spalvos špinelis turi iki 3,5 % FeO, žaliasis špinelis – 9÷15 % Fe_2O_3 su CuO priemaiša.

Kaip brangakmenis špinelis naudojamas papuošalams.

Ilmenitas $FeTiO_3$ sudaro heksagoninius neskaidrius, tamsiai juodus, metalinio blizgesio kristalus.

Ilmenito tankis 4,5÷4,9 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6. Rūgštyse tirpsta sunkiai. Naudojamas metaliniam titanui gauti.

Chromitas $FeCr_2O_4$ sudaro kubinius, oktaedrinius tamsiai pilkos arba rausvai juodos spalvos, metalinio blizgesio kristalus. Kartais chromitas būna ir amorfinis.

Chromito tankis 4,4÷4,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6. Rūgštyse netirpsta. Naudojamas chromui gauti ir dažams gaminti.

Chrizoberilas $BeAl_2O_4$ sudaro rombinius žalios spalvos, pusiau skaidrius, o kartais skaidrius, stiklo blizgesio kristalus.

Chrizoberilo tankis 3,6÷3,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 8,5.

Papuošalams naudojamas šviesiai žalsvas chrizoberilas – aleksandritas.

Rutilas TiO_2 sudaro tetragoninius raudonos spalvos, deimanto blizgesio, pusiau skaidrius kristalus.

Rutilo tankis 4,2÷4,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6.

Naudojamas gaminant ketų, plienus, dažus. Iš jo gaunamas titano metalas.

Anatazas TiO_2 kristalizuojasi tetragoninėje singonijoje ir sudaro prizmių pavidalo mėlynus, geltonus arba juodus (retai bespalvius) kristalus. Anatazas yra rutilo atmaina.

Anatazo tankis 3,8÷3,9 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6,0.

Brukitas TiO_2 sudaro rombinius rausvai geltonos arba raudonai rudos spalvos, pusiau skaidrius kristalus. Tai retas mineralas, randamas kartu su anatazu.

Brukito tankis 3,9÷4,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6,0.

Brukitas ir anatazas naudojami titanui gauti.

Kasiteritas SnO_2 sudaro tetragoninius, dažnai dvynius, trapius, rudai juodos spalvos, pusiau skaidrius kristalus.

Kasiterito tankis 3,9÷4,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6,0. Naudojamas tik alavui gauti.

Kvarcas SiO_2 sudaro heksagonines, dažnai dvynių tipo prizmes. Silicio(IV) oksidas gali sudaryti amorfinės struktūros opalą. Kristalinis kvarcas iki 573 °C būna α-kvarco atmainoje, o aukštesnėje 573 °C temperatūroje sudaro β modifikacijos kvarcą. Tuo metu jis apie 10 % padidina savo tūrį ir subyra į miltelius. Kaitinamas 870 °C temperatūroje kvarcas tampa tridimitu, o 1470 °C temperatūroje – kristobalitu. Kvarcas dažnai būna skaidrus ir bespalvis. Sunkiųjų metalų priemaišos kvarcui suteikia spalvą. Bespalvis skaidrus kvarcas vadinamas kalnų krištolu. Juodos spalvos kvarcas vadinamas morionu, geltonos – citrinu, skaidrus violetinis – ametistu.

Kristalinis silicio oksidas – kvarcas turi daug atmainų: žalios spalvos – frazemas, geltonai rudos spalvos iki mėlynos – tigro akis, žaliai pilkos spalvos su smulkiomis asbesto adatėlėmis – katės akis, rausvas – rožės kvarcas, baltas neskaidrus – pieno kvarcas, rudai raudonas – aventurinas, mėlynas – safyro kvarcas, smulkiai lygiagrečiai pluoštinis – pluoštuotasis kvarcas, pilkos spalvos panašus į ragą – raginis kvarcas.

Jaspis yra geležies nudažytas raginis kvarcas. Jis yra neskaidrus, drumstas. Pagal spalvą jaspis skirstomas į žaliąjį ir geltonąjį. Dažnai pasitaiko kitokių spalvų ir taškelių. Be silicio oksido, jaspyje yra molio ir geležies oksidų priemaišų. Tai pusbrangis akmuo.

Chalcedonas yra smulkiagrūdis, kristalinis, dažnai plokštelių pavidalo kvarcas, bet nuo jo skiriasi optinėmis savybėmis. Tai baltos arba pilkos spalvos,

pusiau skaidrus, silpnai blizgantis nuosėdinės kilmės mineralas. Raudonos spalvos chalcedonas vadinamas karneolu, žaliai nudažytas nikelio– chrizopra-zu, tamsiai žalios spalvos – plazma, žalias su raudonais taškais – heliotropu. Chalcedonas, kuriame spalvos išsidėsto koncentrinėmis juostomis, o viduryje yra kvarco drūza, vadinamas agatu. Agatas, turintis baltų ir juodų juostelių, vadinamas oniksu. Agatas su raudonomis ir baltomis juostelėmis vadinamas sardoniksu. Dendritų ir samanų formas turintis agatas vadinamas samaniniu. Iš gražių agatų gaminami papuošalai. Iš paprasto agato gaminami grūstuvai chemijos laboratorijoms.

Prie chalcedono ir agato priskirtinas įvairių spalvų titnagas. Dažnai titnagas būna pilkos arba šviesiai juodos spalvos, apsitraukęs baltu sluoksneliu. Tas sluoksnelis yra jo dūlėjimo sausumoje rezultatas.

Opalas $SiO_2 \cdot H_2O$ – hidratuotas silicio(IV) oksidas. Tai trapus, skaidrus (būna ir neskaidrus) stiklo arba riebaus blizgesio, bespalvis arba baltas mineralas, turintis kalcio, magnio, aliuminio ir geležies oksidų priemaišų. Opalas turi daug atmainų. Baltai gelsvas, melsvai pilkas blizgantis opalas vadinamas skaisčiuoju. Jis naudojamas papuošalams. Suakmenėjusio medžio struktūrą išlaikęs opalas, vadinamas mediniu opalu. Bespalvis skaidrus stiklo blizgesio opalas, vadinamas stikliniu opalu arba hialitu. Bevandenis hialitas virsta neskaidriu ir vadinamas fioritu arba pieniniu.

Opalo atmainos: paprastasis, pieninis, jaspopolas (raudonai rudas neskaidrus, turintis daug geležies), ugninis (permatomas, geltonos, rausvos arba raudonos spalvos, blizgantis), prosopolas (žalios nikelio spalvos), vaškinis (geltonos spalvos, pusiau skaidrus, blizgantis) ir geizeritas.

Kvarco tankis 2,65 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 7. Chalcedono tankis 2,3÷2,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6,5÷7,0. Opalo tankis 2,1÷2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6,0.

Piroliuzitas MnO_2 sudaro rombinius pilkos arba juodos spalvos, metalo blizgesio, minkštus kristalus.

Piroliuzito tankis 4,7÷5,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5. Naudojamas manganui gauti.

Braunitas Mn_2O_3 sudaro tetragonines piramides. Tai juodos spalvos, neskaidrus, trapus, metalinio blizgesio mineralas.

Braunito tankis 4,7÷4,9 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5÷6,5.

Hausmanitas Mn_3O_4 sudaro neskaidrius, tetragoninius, suaugusius dvynius ir piramides, juodos spalvos metalinio blizgesio kristalus. Hausmanito tankis 4,7÷4,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5÷5,5.

1.5.1.4. Oksidų hidratai

Manganitas $Mn(OH)_2$ sudaro rombinius pilkos spalvos, metalo blizgesio, trapius kristalus.

Manganito tankis 4,3÷4,4 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0.

Piroliuzitas, braunitas, hausmanitas ir manganitas naudojami manganui gauti.

Limonitas $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ sudaro rudos spalvos, neskaidrius, trapius, pluoštinės struktūros agregatus. Limonitas labai paplitęs mineralas, susidaręs dūlėjant geležies oksidams ir sideritui $FeCO_3$. Tai pelkių rūda. Limonito tankis 3,5÷4,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4÷5,5. Naudojamas geležiai gauti.

Boksitas (Al_2O_3 + vanduo) yra amorfinės struktūros, šviesiai gelsvos spalvos mineralas. Hidrargilitas $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ sudaro monoklininius gelsvus arba rausvus kristalus. Boksito tankis 2,4÷2,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1÷3.

Boksitai naudojami aliuminiui ir alūnams gauti.

1.5.1.5. Halogenidai

Halitas (valgomoji druska) NaCl sudaro kubinius skaidrius, kartais permatomus, bespalvius arba baltos spalvos, trapius kristalus. Ore drėksta silpnai ir tuo skiriasi nuo kitų halogenidų.

Halito tankis 2,1÷2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2. Labai gerai tirpsta vandenyje.

Silvinas KCl sudaro kubinius skaidrius, bespalvius, trapius kristalus.

Silvino tankis 1,9÷2,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2. Gerai tirpsta vandenyje.

Silvinitas KCl+NaCl yra halito ir silvino mišinys.

Karnalitas $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ sudaro rombinius skaidrius, balsvai gelsvos spalvos arba bespalvius, stiklo blizgesio kristalus. Vandenyje tirpdamas karnalitas skyla į silviną ir bišofitą $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Silvinas yra karnalito dūlėjimo produktas. Karnalito ir halito mišinys vadinamas karnalititu. Karnalito tankis 1,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0.

Kainitas $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ sudaro monoklininius kristalus arba amorfinę masę. Tai nehigroskopiškas baltos, gelsvos arba pilkos spalvos, pusiau skaidrus mineralas.

Kerargeritas AgCl sudaro kubinius oktaedrinius kristalus ir amorfinę masę. Jo spalva priklauso nuo priemaišos pigmentų ir būna pilka, gelsva, žalsva, melsva arba juoda deimanto arba riebaus blizgesio. Mineralas kalus ir gerai pjaunamas. Kerargirito tankis 5,5÷5,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1÷1,5.

Fluoritas CaF_2 sudaro monoklinius labai įvairios spalvos arba bespalvius blizgančius kristalus. Jis turi fluorescencinių savybių.

Fluorito tankis 3,1÷3,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4.

Iš bespalvio fluorito gaminami mikroskopų didinamieji stiklai, iš jo gaunamas vandenilio fluoridas HF, kaip fliusas jis naudojamas portlandcemenčio gamyboje.

Kriolitas $Na_3[AlF_6]$ sudaro monoklinius baltos, žalsvos, pilkos, rudos arba rečiau juodos spalvos blizgančius, pusiau skaidrius kristalus.

Kriolito tankis 2,95÷2,97 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0. Gerai tirpsta sulfato rūgštyje, blogiau – druskos rūgštyje. Naudojamas natriui, aliuminiui ir vandenilio fluoridui gauti, taip pat sodos, alūnų ir glazūrų gamyboje.

Atakamitas $CuCl(OH) \cdot Cu(OH)_2$ sudaro rombinius mėlynai žalsvus, pusiau skaidrius blizgančius kristalus arba amorfinius agregatus. Atakamito tankis 3,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷3,5. Naudojamas variui gauti.

Fosgenitas $PbCl_2 \cdot PbCO_3$ sudaro tetragoninius prizminius arba piramidinius baltos, geltonos, žalios arba pilkos spalvos skaidrius ir pusiau skaidrius deimanto blizgesio kristalus. Tirpdamas nitrato rūgštyje išskiria dujų burbuliukus.

1.5.1.6. Karbonatai

Karbonatai kristalizuojasi heksagoniniais (kalcito grupė) ir rombiniais (aragonito grupė) kristalais. Kalcito grupės mineralai yra kalcitas, magnezitas, dolomitas, sideritas, smitsonitas ir rodochrozitas. Aragonito grupės karbonatus sudaro aragonitas, stroncianitas, viteritas, cerucitas, malachitas, azuritas ir soda.

Kalcitas $CaCO_3$ sudaro gerai susiformavusius pavienius arba suaugusius skaidrius ir pusiau skaidrius kristalus. Mineralinės rūgštys iš kalcito išskiria anglies(IV) oksidą CO_2. Grynas kalcitas vadinamas Islandijos špatu. Smulkiai kristalinis tankus kalcitas vadinamas marmuru. Nuosėdinis kalcitas sudaro klinčių klodus. Organinės kilmės baltos arba gelsvos spalvos kalcitas vadinamas kreida.

Išdegtas 850÷900 °C temperatūroje kalcitas sudaro negesintas kalkes CaO, kurios, užpiltos vandeniu, virsta gesintomis kalkėmis $Ca(OH)_2$. Kalcito tankis 2,6÷2,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,0.

Magnezitas $MgCO_3$ sudaro romboedrinius bespalvius, baltus, geltonus, rudus, o kartais ir juodus, stiklo blizgesio, trapius kristalus. Magnezito tankis 2,9÷3,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4÷4,5.

Dolomitas $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ sudaro romboedrinius skaidrius arba pusiau skaidrius baltos, geltonos, rudos spalvos, stiklo blizgesio kristalus. Rūgštys iš dolomito išskiria CO_2 dujas. Dolomito tankis 2,85÷2,95 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0.

Sideritas $FeCO_3$ sudaro romboedrinius kristalus, rečiau amorfinę masę. Kristalų spalva šviesiai geltona, iki tamsiai rudos. Turi stiklo blizgesį. Dūlėdamas virsta limonitu. Dažnai būna sumišęs su kalcitu, magnezitu, rodohrozitu. Siderito tankis 3,7÷3,9 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0. Naudojamas ypač geros kokybės geležiai ir plienui gauti.

Smitsonitas $ZnCO_3$ sudaro heksagoninius romboedrinius, drūzomis suaugusius, smulkius, pusiau skaidrius arba neskaidrius kristalus. Kristalai būna baltos, pilkos, geltonos, rudos, kartais žalios arba mėlynos spalvos. Smitsonito

tankis 4,1÷4,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5. Jis tirpsta šiltoje druskos rūgštyje ir šnypščia. Naudojamas kaip rūda cinkui gauti.

Rodochrozitas $MnCO_3$ sudaro pusiau skaidrius, raudonus romboedrų formos kristalus. Rodochrozito tankis 3,5÷3,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0.

Aragonitas $CaCO_3$ sudaro rombinius baltos, gelsvos, rausvai pilkos spalvos, kartais bespalvius, skaidrius arba pusiau skaidrius, stiklo blizgesio dažnai dvynius kristalus. Aragonitas 400 °C temperatūroje virsta kalcitu. Aragonito tirpumas vandenyje yra didesnis negu kalcito. Jis iš vandeninių tirpalų kristalizuojasi aukštesnėje negu 29 °C temperatūroje. Aragonito tankis 2,9÷3,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0.

Stroncianitas $SrCO_3$ savo struktūra panašus į aragonitą. Jo skaidrūs kristalai trapūs, baltos, gelsvos arba pilkos, dažnai žalsvos spalvos. Naudojamas stronciui ir jo junginiams gauti. Stroncianito tankis 3,6÷3,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5.

Viteritas $BaCO_3$ sudaro lygiagrečiai suaugusias piramides. Jo kristalai trapūs, smulkūs, randami retai. Pusiau skaidrūs kristalai būna balti, pilki, kartais bespalviai. Viterito tankis 4,2÷4,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷3,5. Viteritas naudojamas žalia spalva nudažyti fejerverkų liepsnai, taip pat stiklo gamyboje.

Cerusitas $PbCO_3$ sudaro dvynių ir daugialypių formų trapius, baltus, pilkus, geltonus, rečiau žalius blizgančius kristalus. Cerusito tankis 6,4÷6,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷3,5. Kaip ir visi karbonatai, paveikti mineralinėmis rūgštimis, šnypščia ir išskiria CO_2 dujas. Naudojamas švinui gauti.

Malachitas $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ sudaro monokliniinius žalios smaragdo spalvos, pusiau skaidrius arba neskaidrius, blizgančius kristalus. Malachito tankis 3,6÷4,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0. Tirpsta rūgštyse ir amoniake. Naudojamas papuošalams arba šlifuotiems gaminiams gaminti.

Azuritas $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ sudaro monokliniinius, tarpusavyje suaugusius, mėlynus, stiklo blizgesio kristalus. Azurito tankis 3,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0. Naudojamas mėlyniems dažams gaminti, kaip žaliava vario gamyboje.

Soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ sudaro monokliniinius skaidrius arba pusiau skaidrius, bespalvius, pilkus arba gelsvus, stiklo blizgesio kristalus. Sausame ore dūlėja ir subyra į smulkius termonatrito $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ arba tronos $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ miltelius. Sodos tankis 1,4÷1,47 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1÷1,5.

1.5.1.7. Sulfatai

Baritas, arba sunkusis špatas, $BaSO_4$ sudaro rombinius, prizminius, dažnai neskaidrius, stiklo blizgesio kristalus. Kristalai būna baltos, geltonos, raudonos, rudos, mėlynos arba žalios spalvos. Baritas liepsną nudažo žaliai.

Barito tankis 4,3÷4,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,0÷3,5. Druskos rūgštis barito neveikia. Jis tirpsta šaltoje koncentruotoje sulfato rūgštyje. Naudojamas baltų dažų ir popieriaus gamyboje.

Celestinas $SrSO_4$ sudaro rombinius, į baritą panašius kristalus. Liepsną nudažo raudona karmino spalva. Celestino tankis 4 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷3,5. Druskos rūgštyje celestinas netirpsta. Naudojamas stroncio junginių gamybai.

Anglezitas $PbSO_4$ sudaro rombinius kristalus, kaip ir sunkusis špatas. Kristalai skaidrūs arba pusiau skaidrūs, balti, pilki, gelsvi, rudi, žali, mėlyni, kartais bespalviai. Anglezito tankis 6,2÷6,4 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3. Jis sunkiai tirpsta nitrato rūgštyje, bet gerai tirpsta kalio šarme. Naudojamas švinui gauti.

Tenarditas Na_2SO_4 sudaro rombinius, piramidžių formos bespalvius kristalus. Liepsną nudažo geltonai. Ore drėksta, prisisotinęs vandens tampa drumstas ir subyra. Vandenyje gerai tirpsta. Tenardito tankis 2,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3,0. Naudojamas sodai gauti.

Anhidritas $CaSO_4$ sudaro rombinius, prizmių formos, smulkius, skaidrius arba pusiau skaidrius, blizgančius kristalus. Kristalai būna baltos, pilkos, raudonos, melsvos arba juosvos spalvos, o kartais ir bespalviai. Anhidrito tankis 2,8÷3,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷3,5. Jo milteliai tirpsta koncentruotoje sulfato rūgštyje.

Gipsas $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sudaro monokliniinius prizminius, dvynių formos, skaidrius arba pusiau skaidrius, stiklo blizgesio kristalus. Kristalai būna baltos, pilkos, gelsvos, raudonos, rudos spalvos arba bespalviai. Vandens litre jo ištirpsta apie 2,02 g. Pašildytas iki 128 °C sudaro pushidratį gipsą $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Gipsas sudaro keletą atmainų: pluoštinį, grūdėtąjį, labai smulkiai grūdėtą ir baltos spalvos alebastrą. Gipso tankis 2,2÷2,4 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2. Naudojamas gipso dirbinių, pushidračio gipso basanito gamybai, sierai ir sulfato rūgščiai gauti.

Kizeritas $MgSO_4 \cdot H_2O$ sudaro monokliniinius baltos, kartais gelsvos spalvos kristalus. Dehidratuoja 200 °C temperatūroje. Vandenyje lėtai, bet gerai tirpsta. Sumaišytas su vandeniu kietėja kaip gipsas. Ore tampa epsomitu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Kizerito tankis 2,5÷2,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3. Naudojamas magnio junginių gamybai.

Epsomitas $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ sudaro rombinius skaidrius arba pusiau skaidrius, bespalvius, baltus arba pilkus, stiklo blizgesio kristalus. Kaitinamas 150 °C temperatūroje tampa kizeritu. Turi sūriai kartų skonį. Epsomito tankis 1,7÷1,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5. Naudojamas vaistams.

Glauberio druska – mirabilitas $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sudaro skaidrius, bespalvius monokliniinius kristalus, kurie dūlėdami tampa drumzlinai balti. Skonis karčiai sūrus. Gerai tirpsta vandenyje. Mirabilito tankis 1,4÷1,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1,5÷2,0. Jis naudojamas medicinoje ir chemijos pramonėje.

Kalio alūnas – kalinitas $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ yra stiklo blizgesio, bespalvis mineralas. Jo randama lavoje. Kalio alūno tankis 1,7÷1,9 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5.

Natrio alūnas – solfataritas $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ sudaro baltos spalvos, šilko blizgesio kristalus. Natrio alūno tankis 1,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5.

Čermigitas – $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ sudaro pluoštinės struktūros, baltos spalvos, stiklo blizgesio mineralą.

Alūnai yra sudūlėjusių sulfidų mineralai. Šiuo metu alūnai gaminami iš boksitų ir sulfato rūgšties, dedant kalio arba natrio chloridų. Alūnus sudaro magnio, mangano(II), geležies(II) sulfatai.

Alūnitas $K_2SO_4 \cdot 3Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_20$ sudaro heksagoninius, drūzomis suaugusius stiklo blizgesio kristalus. Kristalai būna baltos, rausvos, gelsvos spalvos, kartais bespalviai. Tirpsta kalio šarme ir karštoje sulfato rūgštyje. Druskos rūgštyje alūnitas netirpsta. Alūnito tankis 2,6÷2,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4. Naudojamas alūnui gauti, nes aliuminio sulfatas išsiplauna.

Vitrioliais vadinami sunkiųjų metalų – geležies, mangano, vario, švino, cinko, nikelio ir kobalto sulfatai su 5 arba 7 vandens molekulėmis. Vitrioliai su 7 vandens molekulėmis gali sudaryti rombinius ir monokliniinius (dimorfiai) kristalus. Vitrioliai, turintys 5 vandens molekules, sudaro trikliniinius kristalus. Vitrioliai gerai tirpsta vandenyje.

Goslaritas $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sudaro plaukų arba grūdelių pavidalo baltos arba gelsvos spalvos, stiklo blizgesio agregatus. Goslarito tankis 2,0÷2,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5.

Melanitas $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sudaro monokliniinius adatų arba plaukų pavidalo, skaidrius arba pusiau skaidrius, žalios spalvos agregatus. Melanitas susidarė dūlėjant geležies sulfidui. Melanito tankis 1,8÷1,9 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2.

Chalkantitas $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sudaro trikliniinius smulkius, sluoksniuotus, mėlynos spalvos, pusiau skaidrius, stiklo blizgesio kristalus. Chalkantito tankis 2,2÷2,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5.

1.5.1.8. Fosfatai ir arsenatai

Apatitas $Ca_5(F,OH)(PO_4)_3$ sudaro heksagoninius bipiramidžių tipo, trapius, neskaidrius, baltos, pilkos, geltonos, rausvos, žalios, rudos spalvų ir bespalvius kristalus. Apatitas būna arba grynai chloro, arba fluoro, arba hidroksido mišinys. Dažnai susidaro chloro ir fluoro apatitų mišinys. Kalcio dalis apatite gali būti izomorfiškai pakeista magniu, geležimi(II) arba manganu(II). Apatito tankis 3,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5.

Ortofosfato rūgštis sudaro: vandenyje tirpų pirminį kalcio fosfatą, netirpų antrinį kalcio fosfatą ir labai netirpų vandenyje tretinį kalcio fosfatą.

Piromorfitas $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ sudaro heksagoninius pavienius arba suaugusius piramidžių formos kristalus. Kristalų agregatai būna gelsvos, žalsvos, rausvos, pilkos spalvos arba bespalviai, pusiau skaidrūs ir turi kekių pavi-

dalą. Tirpsta nitrato rūgštyje ir kalio šarme. Piromorfito tankis 6,9÷7,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0.

Mimetezitas $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$ sudaro heksagoninius izomorfinius su piromorfitu kristalus. Kristalai yra trapūs, pusiau skaidrūs, turi geltoną vaško spalvą su deimanto blizgesiu. Mimetezito tankis 7,1÷7,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4,0. Tirpsta nitrato rūgštyje ir kalio šarme.

Kalaitas $2Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ yra melsvi arba žalsvi amorfiniai vaško blizgesio agregatai. Jo gryna mėlyna atmaina vadinama turkizu ir naudojama papuošalams. Kalaito tankis 2,6÷2,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6. Tirpsta rūgštyse.

1.5.1.9. Boratai

Boraksas $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ sudaro monokliniinius baltos, pilkos, gelsvos, žalsvos spalvos, pasitaiko ir bespalvių, trapius, taukų blizgesio kristalus. Tirpsta vandenyje. Liepsną nudažo žaliai. Dirbtinai gaunamas neutralizuojant borato rūgštį (sasoliną). Borakso tankis 1,5÷1,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5. Naudojamas borato rūgšies ir kitų boro junginių gamybai, taip pat gaminant glazūras ir stiklus.

Boracitas $2(Mg_3B_8O_{15}) \cdot MgCl_2$ sudaro kubinius, tetraedrinius, gerai išsivysčiusius, stambius, trapius, baltos, pilkos, melsvos, žalsvos, gelsvos spalvos arba bespalvius, skaidrius ir pusiau skaidrius, stiklo blizgesio kristalus. Boracito tankis 2,9÷3,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 7. Tirpsta druskos rūgštyje. Naudojamas boraksui ir borato rūgščiai gauti.

1.5.1.10. Nitratai

Čilės salietra $NaNO_3$ sudaro heksagoninius smulkius, trapius, baltos, pilkos, gelsvos, rudos spalvos, stiklo blizgesio kristalus. Tai higroskopinė ir vandenyje tirpi medžiaga. Čilės salietros tankis 2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1÷2. Naudojama trąšoms, nitrato rūgščiai gauti.

Kalio (Indijos) salietra KNO_3 sudaro rombinius bespalvius arba baltus, pilkus kristalus. Liepsną nudažo violetine spalva. Kalio salietros tankis 1,9÷2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2. Ji nehigroskopiška, gerai tirpsta vandenyje. Naudojama trąšoms, gaminant paraką, dažus.

1.5.1.11. Volframatai, molibdatai, chromatai, granatai

Šelitas $CaWO_4$ sudaro tetragoninius trapius, baltos, geltonos, pilkos, rudos spalvos, deimanto blizgesio kristalus. Šelito tankis 6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4,5÷5. Tirpsta druskos rūgštyje ir išskiria citrinos spalvos volframo rūgštį. Naudojamas gaminant geltonus dažus, gaunant volframą.

Volframitas $(Fe,Mn)WO_4$ sudaro monokliniinius prizminius, trapius, rudos spalvos, tankius agregatus. Milteliai, paveikti koncentruota sulfato rūgštimi

ir pašildyti, pamėlsta. Volframito tankis 7,1÷7,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5÷5,5. Naudojamas volframo plienams, grynam volframui gauti.

Vulfenitas $PbMoO_4$ sudaro tetragoninius prizminius arba piramidinius geltonus, pilkus, rudus arba raudonus, skaidrius arba pusiau skaidrius, trapius kristalus ir agregatus. Vulfenito tankis 6,7÷6,9 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷3,5. Tirpsta druskos rūgštyje. Sulfato rūgšties ir alkoholio mišinį nudažo mėlynai.

Krokoitas $PbCrO_4$ sudaro monokliniinius prizminius, gelsvai raudonus, pusiau skaidrius, blizgančius kristalus. Krokoito tankis 6,0 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3. Tirpsta druskos rūgštyje ir kalio šarme. Naudojamas chromui gauti.

Uraninitas $UO_2 \cdot 2UO_3$ dažniausiai sudaro stambius, tankius, trapius, juodos spalvos su žalsvu arba rausvu atspalviu agregatus. Uraninito tankis 5÷9,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷6. Tirpsta šiltose sulfato ir nitrato rūgštyse. Netirpsta druskos rūgštyje. Naudojamas urano junginių, juodų dažų gamybai. Iš jo gaunamas radis ir jo druskos.

1.5.1.12. Silikatai

Silikatai yra silicio rūgšties kalio, natrio, magnio, geležies, aliuminio ir kitų elementų įvairios sudėties druskos. Silikatai sudaro pagrindinę Žemės plutos dalį. Kai kurie iš jų yra brangakmeniai. Bevandeniai aliumosilikatai yra feldšpatai: triklininis albitas $NaAlSi_3O_8$, monokliniinis ortoklazas $KAlSi_3O_8$, anortitas $CaAl_2Si_2O_8$, triklininis izomorfinis plagioklazas $CaAl_2Si_2O_8 \cdot NaAlSi_3O_8$.

Sudūlėję feldšpatai praranda šarmus ir tampa ceolitais, kaolinitu ir molio mineralais.

Ortoklazas $KAlSi_3O_8$ sudaro monokliniinius kristalus. Pagal sudėtį ortoklazas būna paprastasis, adularas, sanidinas, mėnulio akmuo ir mikroklinas. Paprastasis ortoklazas yra neskaidrus, baltos, pilkos, gelsvos arba rausvos spalvos. Jis yra granito, sienito ir porfirito sudedamoji dalis.

Adularas yra bespalvis, skaidrus, gražiai blizgantis, kristalinis brangakmenis. Jis išsikristalino iš karštų versmių.

Sanidinas yra pilkos spalvos, pusiau skaidrus, stiklo blizgesio mineralas. Jis išsikristalino iš magmos.

Mėnulio akmuo yra bespalvis arba silpnai melsvos, sidabro spalvos, brangus akmuo. Randamas Ceilone.

Mikroklinas savo sudėtimi ir kampais panašus į ortoklazą, tačiau sudaro triklininius kristalus.

Ortoklazo tankis 2,53÷2,58 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6.

Albitas $NaAlSi_3O_8$ sudaro triklininius dvynius, trapius, baltus su žalsvu arba melsvu atspalviu, skaidrius ir blizgančius kristalus. Albito tankis 2,6÷2,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6÷6,5.

Anortitas $CaAl_2Si_2O_8$ sudaro triklininius baltus arba pilkai baltus neskaidrius kristalus. Pasitaiko ir bespalvių skaidrių kristalų. Tai retas pavienis mineralas. Anortitas tirpsta šiltoje druskos rūgštyje.

Kalcio ir **natrio feldšpatai** sudaro plagioklazų mišinius: oligoklazą (3Ab + An), anderiną (Ab + An), labradoritą (Ab + 3An). Čia Ab – albitas ir An – anortitas.

Plagioklazai sudaro bazaltą, diabazą, gabrą, melafirą ir kitus akmenis.

Leucitas $KAlSi_3O_8$ sudaro trapius, baltus, pilkus, rečiau gelsvus, rausvus ir bespalvius, blizgančius kristalus. Jis lėtai tirpsta druskos rūgštyje. Leucito tankis 2,45÷2,50 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5÷6. Naudojamas kaip trąša.

Nefelinas $NaAlSiO_4$ sudaro heksagoninius baltos, pilkos arba rudos spalvos, blizgančius kristalus. Paveiktas druskos rūgštimi, šildomas išskiria silikato rūgštį.

Sodalito grupę sudaro: sodalitas $3NaAlSiO_4 + NaCl$; noseanas $3NaAlSiO_4 + Na_2SO_4$; hauynas $3NaAlSiO_4 + Na_2Ca(SO_4)_2$; lazuritas $3NaAlSiO_4 + Na_2S_3$. Jų tankiai 2,2÷2,5 $g \cdot cm^{-3}$, kiečiai – 5÷6 ribose.

Sodalitas dažnai sudaro bespalvius, baltus, gelsvus, žalsvus ir mėlynus skaidrius arba pusiau skaidrius kristalus. Mineralinės stiprios rūgštys iš sodalito išstumia silikato rūgštį.

Noseanas sudaro rudos spalvos kristalus.

Hauynas sudaro mėlynus kristalus. Paveikus druskos rūgštimi, gaunami adatų pavidalo kristalai, panašūs į gipsą.

Lazuritas yra intensyvios mėlynos spalvos gamtinis ultramarinas. Lazuro akmuo (lapis lazuri) būna smulkiais grūdėtais sluoksniais su pirito ir kalcito intarpais. Iš lazurito gaminami mėlyni dažai.

1.5.1.13. Ceolitų grupė

Ceolitai yra hidratuoti aliumosilikatai. Jų randama vulkaninių uolų plyšiuose. Šildomi jie putoja, drumsčiasi ir praranda vandenį.

Analcimas $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ sudaro kubo ir ikozitetraedro kombinacijas. Kristalai yra skaidrūs arba pusiau skaidrūs, baltos, gelsvos, rausvos, raudonos spalvos, rečiau bespalviai. Tirpsta druskos rūgštyje. Tai vandeningas leucitas. Analcimo tankis 2,2÷2,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5÷5,5.

Natrolitas $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ sudaro trapius, rombinius prizmių arba piramidžių formos, skaidrius arba pusiau skaidrius, baltos arba gelsvos spalvos kristalus arba pluoštinius agregatus. Grįžtamai dehidratuojasi 300 °C temperatūroje. Natrolito tankis 2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5.

Chabazitas $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ sudaro heksagoninius, skaidrius arba pusiau skaidrius, bespalvius arba baltos, raudonos, rudos spalvos, blizgančius kaip

stiklas kristalus. Paveiktas druskos rūgštimi, sudaro koloidinį silikatinį tirpalą. Chabazito tankis 2,1÷2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4,5.

Filipsitas, harmatomas ir desminas sudaro izomorfinių mineralų grupę. Jie sudaro monoklininius į kryžių suaugusius kristalų dvynius. Dėl to jie vadinami kryžiniais akmenimis.

Filipsitas $(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$ būna trapus, bespalvis, gelsvas arba pilkas, stiklo blizgesio pusiau skaidrus mineralas. Filipsito tankis 2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4÷5.

Harmatomas $(Ba,Na_2,K_2)Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$ yra trapus, pusiau skaidrus arba pieniškas, baltos, gelsvos spalvos, rečiau bespalvis, perlamutro blizgesio mineralas. Harmatomo tankis 2,4÷2,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 4÷5.

Desminas arba stilbitas $(Ca,Na_2)Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$ sudaro dvynius ir javų pėdų pavidalo agregatus. Mineralas yra stiklo arba perlamutro blizgesio, skaidrus arba pusiau skaidrus, pilkos, gelsvos ar rudos spalvos arba bespalvis. Rūgštyse sudaro koloidinį tirpalą. Desmino arba stilbito tankis 2,1÷2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3,5÷4.

1.5.1.14. Molio mineralų grupė

Molio mineralai yra feldšpatų dūlėjimo produktai. Feldšpatai, praradę šarminius oksidus ir hidratuodamiesi, sudarė molius. Tipinė feldšpato ortoklazo dūlėjimo reakcija, susidarant kaolinui:

$$4KAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 4H_2O \rightarrow Al_4(OH)_8(Si_4O_{10}) + 2K_2CO_3 + 8SiO_2.$$

Susidariusį potašą K_2CO_3 išplauna vanduo. Kaolinito ir kvarco mišinį vanduo gali išskaidyti arba palikti kartu. Grynas kaolinas yra plastiškas, minkštas, baltos spalvos mineralas. Su tam tikru vandens kiekiu sudaro minkštą tešlą, iš kurios galima formuoti dirbinius. Kaolino tankis 2,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1,0.

Kaolinitas, montmorilonitas, hidrožėručiai ir glaukonitas yra pagrindinės molių sudedamosios dalys. Be šių pagrindinių molių mineralų, moliuose būna įvairių priemaišų: žėručių, feldšpatų, karbonatų, geležies ir titano oksidų ir t. t. Nuo priemaišų tipo ir jų kiekio priklauso molių spalva ir savybės.

1.5.1.15. Augito arba piroksenų grupė

Šios grupės mineralai sudaro rombinius, monokliniius arba triklininius kristalus. Jie skyla pagal struktūros plokštumas. Savo sudėtimi tai yra įvairūs magnio silikatai, tačiau juose dar yra kalcio, geležies ir aliuminio, kurie atsiranda dėl izomorfinių pokyčių. Šios grupės pagrindinis atstovas yra augitas.

Monokliniiniai piroksenai. **Augito** $CaMgSi_2O_6$ izomorfinis mišinys su $(Mg,Al,Fe)_2Si_2O_6$ sudaro monokliniius juodos, žalios, rudos spalvų, silpno

stiklo blizgesio, pusiau skaidrius arba neskaidrius kristalus. Augito tankis 3,3÷3,5 g·cm^{-3}, kietis 5,5÷6,0.

Diopsidas $CaMgSi_2O_6$ sudaro monokliniinius bespalvius arba pilkos, geltonos, bet dažniau šviesiai arba tamsiai žalios spalvos, stiklo blizgesio kristalus. Diopsido tankis 3,2÷3,4 g·cm^{-3}, kietis 5,5÷6,0. Tamsiai žalios spalvos diopsidas naudojamas kaip brangakmenis.

Volastonitas $Ca_3Si_3O_9$ sudaro monokliniinius baltos, gelsvos, rausvos arba pilkos spalvos pusiau skaidrius, perlamutro blizgesio kristalus. Tirpsta rūgštyse. Volastonito tankis 2,8÷2,9 g·cm^{-3}, kietis 4,5÷5.

Rombiniai piroksenai. **Enstatitas** $Mg_3Si_3O_9$ yra gelsvos, baltos, pilkos arba rudos spalvos, pusiau skaidrus arba skaidrus, perlamutro blizgesio mineralas. Enstatito dūlėjimo produktas yra serpentinas. Enstatito tankis 3,2÷3,5 g·cm^{-3}, kietis 5÷6.

Broncitas $(Mg,Fe)SiO_3$ yra tamsiai rudos, geltonos arba žalios spalvos, perlamutro blizgesio mineralas. Rūgštys, išskyrus vandenilio fluorido HF, jo neveikia. Broncito tankis 3,2÷3,5 g·cm^{-3}, kietis 5,5.

Hiperstenas $(Fe,Mg)SiO_3$ yra tamsiai rudos arba žalsvai juodos spalvos, stiklo blizgesio mineralas. Hipersteno tankis 3,4÷3,5 g·cm^{-3}, kietis 5,5÷6.

Triklininės struktūros piroksenai. **Rodanitas** $MnSiO_3$ sudaro prizminius rožinės arba mėsos spalvos, skaidrius arba pusiau skaidrius stiklo blizgesio, kristalus. Rodanito tankis 3,4÷3,7 g·cm^{-3}, kietis 5,5÷6.

1.5.1.16. Raginukės arba amfibolų grupė

Raginukė $Ca(Mg,Fe)_3Si_4O_{12}$ sudaro izomorfinį mišinį su $CaMg_2(Al,Fe)_2Si_4O_{12}$. Raginukės sudėtis panaši į augito. Ji taip pat sudaro monokliniinius tamsiai žalios, rausvos, juodos spalvos, stiklo blizgesio kristalus. Nuo augito raginukė skiriasi kristalų skilimo kampu. Augito kristalai skyla 87°, o raginukė – 124° kampu. Be to, augito tankis 2,9÷3,1, g·cm^{-3}, o raginukės – 3,1 g·cm^{-3}, raginukės kristalai yra šešiašoniai, o augito – aštuonšoniai. Kalcio ir magnio silikatų santykis augite yra 1:1, o raginukėje – 1:3.

Tremolitas $CaMgSi_4O_{12}$ sudaro baltos, šviesiai arba tamsiai žalios spalvos kristalus. Dūlėdamas jis virsta talku. Tremolito tankis 2,9÷3,2 g·cm^{-3}, kietis 5÷6.

Aktinolitas $Ca(Mg,Fe)_3Si_4O_{12}$ sudaro šviesiai arba tamsiai žalius pailgus monokliniinius kristalus. Aktinolito tankis 3,0÷3,1 g·cm^{-3}, kietis 5÷6.

Amiantas arba raginukės asbestas, sudaro trapius šviesiai pilkos spalvos agregatus. Naudojamas asbesto kartono gamybai.

1.5.1.17. Olivino grupė

Olivinas $(MgFe)SiO_4$ sudaro rombinius trapius, skaidrius arba pusiau skaidrius, gelsvai žalios, raudonai rudos, rečiau pilkos spalvos arba bespalvius stiklo blizgesio kristalus. Jo šviesiai žalios spalvos atmaina vadinama chrizolitu ir naudojama papuošalams.

1.5.1.18. Chlorito grupė

Šios grupės mineralai sudaro monokliniinius, pusiau skaidrius, stiklo blizgesio kristalus. Retai randama tobulai pagal plokštumas skalių kristalų. Galima gauti plonus ir lanksčius lapelius, tačiau lapeliai savo savybėmis skiriasi nuo žėručių. Kristalai būna tamsiai žalios spalvos.

1.5.1.19. Žėručių grupė

Šios grupės mineralai skyla labai plonais, lanksčiais ir tampriais lapeliais. Skilimo plokštumos turi perlamutro blizgesį. Mineralai sudaro monokliniinius kristalus.

Muskovitas $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ grynus stambesnius kristalus sudaro retai. Jo kristalai būna skaidrūs arba pusiau skaidrūs, bespalviai arba pilkos, gelsvos, rausvos, žalsvos spalvos. Jis dažnai būna molių ir kvarcinių smėlių sudedamoji dalis. Muskovito tankis 2,76÷3,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2. Naudojamas vietoj stiklo krosnyse, žibintuose, lempose. Dūlėjant muskovitui susidaro kaolinas.

Biotitas $K_2(Mg,Fe)_2 \cdot [(Al,Fe)_2Si_3O_{10}](OH)_2$ nuo muskovito skiriasi savo chemine ir mineraline sudėtimi. Biotitas sudaro tamsiai žalius, rudus arba juodus, pusiau skaidrius arba neskaidrius, metalinio perlamutrinio blizgesio kristalus. Biotitas netirpsta druskos rūgštyje, tačiau tirpsta karštoje sulfato rūgštyje. Biotito tankis 2,8÷3,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3.

Flogopitas $KF_2 \cdot Mg_3AlSi_3O_{10}$ yra magnio ir aliuminio silikatas, turintis kalio ir fluoro. Vietoj magnio flogopite gali būti FeO ir Fe_2O_3, kalis gali būti izomorfiškai pakeistas natriu, o fluorido jonai – OH grupe. Flogopito tankis 2,8÷2,95 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5÷3.

Lepidolitas $(K,Li)_2F_2Al_2Si_3O_9$ yra raudonos, rožinės, rečiau pilkos arba žalsvos spalvos mineralas. Liepsną nudažo raudona purpuro spalva. Naudojamas ličio junginiams gauti. Lepidolito tankis 2,8÷3,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷3.

Cinvalditas $(K,Li)_3F_2 \cdot FeAl_3Si_5O_{16}$ yra pilkos, gelsvos, violetinės iki rudos spalvos mineralas. Cinvaldito tankis 2,9÷3,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷3.

1.5.1.20. Talko-serpentino grupė

Talkas $Mg_3Si_4O_{11} \cdot H_2O$ sudaro sluoksniuotus baltos, gelsvos, žalsvos spalvos, lyg taukuotus kristalus. Talkas susidarė dūlėjant olivinui, raginukei ir augitui. Rūgštyse netirpsta. Talko tankis 2,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 1.

Jis naudojamas mašinų tepalams, grimui, kaitrai atspariems dirbiniams gaminti. Tai baltos arba baltai žalsvos spalvos lapinės arba gabalų struktūros mineralas, vadinamas steatitu (lašinių akmuo). Jis lengvai pjaunamas pjūklu, kaitinamas sukietėja, atsparus kaitrai. Tankus talkas vadinamas agalmatolitu.

Sepiolitas $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$ yra neskaidrus, baltos, gelsvos, pilkšvos spalvos, lengvas kristalinis arba amorfinis mineralas. Jis yra akytas, plaukia vandens paviršiuje ir vadinamas jūros puta. Tirpsta druskos rūgštyje. Šildomas išskiria vandenį ir pajuosta. Sepiolito tankis 2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5.

Serpentinas $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ sudaro labai smulkius, neskaidrius kristalus su geležies priemaiša. Smulkūs kristalai esti žalios arba gelsvos spalvos, būna taškuoti ir dryžuoti, panašūs į žalčio odą. Todėl ir pavadintas serpentinu (lot. *serpentinus* – gyvatiškas). Serpentino tankis 2,5÷2,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 3÷4.

Naudojamas serpentino asbestas, chrizotilas arba uolų pluoštas. Iš serpentino gaminami nedegūs audiniai. Serpentinas sudaro paprastojo, dailiojo serpentinų bei lapelių formos antigorito atmainas.

1.5.1.21. Granatų grupė

Granatus sudaro keletas izomorfinių vienodos formos, tačiau skirtingos sudėties ir spalvų mineralų. Jie sudaro rombinius kristalus, dar vadinamus granatoedrais. Dažniausiai jie raudoni, bet yra ir baltų, žalių ir juodų. Jų niekada nebūna mėlynų. Kristalai būna skaidrūs ir neskaidrūs. Blizga kaip stiklas. Skaidrūs granatai naudojami kaip brangakmeniai. Jie netirpsta rūgštyse.

Almandinas $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ sudaro gražius raudonos spalvos kristalus. Almandino tankis 4,1÷4,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6÷7.

Piropas $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ yra raudonos spalvos grūdelių pavidalo kristalai. Tankis 3,75÷4,1 $g \cdot cm^{-3}$.

Hesonitas $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ yra nuo geltonos iki raudonos spalvos mineralas. Tankis 3,3÷4,6 $g \cdot cm^{-3}$.

Grosuliaras $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ sudaro gelsvai žalios spalvos kristalus. Tankis 3,3÷4,6 $g \cdot cm^{-3}$.

Melanitas $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ sudaro neskaidrius juodus kristalus. Tankis 3,75÷4,1 $g \cdot cm^{-3}$.

Spesartitas $(Mn,Fe,Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$ yra nuo gelsvai raudonos iki rausvai rudos spalvos mineralas. Jo tankis 3,7÷4,3 $g \cdot cm^{-3}$.

Uvarovitas $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ yra tamsiai žalios spalvos mineralas, panašus į smaragdą.

Deimantoitas yra žalios spalvos mineralas.

Berilas $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ sudaro heksagoninius skaidrius arba pusiau skaidrius, šviesiai arba tamsiai žalius, gelsvus arba mėlynus kristalus. Rūgštyse netirpsta. Berilo tankis 2,7 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 7,5÷8,0.

Berilas sudaro paprastojo, akvamarino ir smaragdo atmainas.

Kalaminas $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ sudaro rombinius smulkius, trapius, baltos, geltonos, pilkos, rudos, žalios spalvos, stiklo blizgesio kristalus. Jis tirpsta druskos rūgštyje. Kalamino tankis 3,3÷3,5 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5.

Garnieritas $(Mg,Ni)SiO_3 \cdot nH_2O$ yra žalios spalvos kaip smaragdas. Jis susidarė dūlėjant olivinui arba serpentinui. Garnierito tankis 2,3÷2,8 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2,5.

Vilemitas Zn_2SiO_4 sudaro heksagoninius bespalvius, geltonus, rudus, mėlynus, kartais juodus, blizgančius, skaidrius arba pusiau skaidrius kristalus. Vilemito tankis 4,02÷4,18 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5,5. Vilemitas naudojamas cinkui ir jo junginiams gauti.

Dioptazas $CuSiO_3 \cdot H_2O$ sudaro heksagoninius, trapius, žalios smaragdinės spalvos, stiklo blizgesio, skaidrius arba pusiau skaidrius kristalus. Dioptazo tankis 3,3 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 5.

1.5.1.22. Topazo grupė

Topazas 5 $Al_2SiO_5 \cdot Al_2SiF_{10}$ sudaro rombinius prizmių pavidalo, šviesiai arba tamsiai geltonus, raudonus, pilkai žalsvus arba melsvus, skaidrius arba pusiau skaidrius, stiklo blizgesio kristalus. Topazo tankis 3,5÷3,6 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 8. Skaidrūs topazai naudojami kaip brangieji akmenys. Nuo kalnų topazų (tankis 2,65 $g \cdot cm^{-3}$) jis skiriasi tankiu.

Andaluzitas Al_2SiO_5 sudaro rombinius skaidrius (žalius ir truputį rausvus), neskaidrius (pilkus arba geltonus), trapius, stiklo blizgesio kristalus. Jis netirpsta mineralinėse rūgštyse, o HF rūgštyje tirpsta sunkiai. Andaluzito tankis 3,1÷3,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 7. Skaidrus žalios spalvos andaluzitas yra brangakmenis.

Distenas-cianitas Al_2SiO_5 nuo andaluzito skiriasi tuo, kad kristalizuojasi triklininėje singonijoje. Kristalai būna mėlynos, baltos, melsvai baltos, gelsvos, žalios, pilkos spalvos, retai būna bespalviai. Turi stiklo blizgesį ir būna skaidrus arba pusiau skaidrus.

Silimanitas Al_2SiO_5 sudaro rombinius riebaus stiklo blizgesio, gelsvai pilkos, pilkai žalios, rudos spalvos, skaidrius arba pusiau skaidrius agregatus. Todėl junginys Al_2SiO_5 yra trimorfis mineralas. Silimanito tankis 3,25 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 6,5.

1.5.1.23. Turmalino grupė

Šios grupės mineralai sudaro heksagoninius trapius, skaidrius, bespalvius arba juodus neskaidrius, stiklo blizgesio kristalus.

Mineralų cheminė sudėtis labai įvairi. Jų būdingas elementas yra boras. Turmaline būna Mg, Fe, Mn, Na, K, Li, H, F, Si ir B elementų. Turmalino tankis 3÷3,2 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 7÷7,5.

Turmalinai sudaro keletą atmainų: šviesios spalvos, skaidrus dailusis turmalinas: granituose būna raudonojo turmalino – rubelino, žaliojo turmalino, rudojo turmalino. Mėlynasis turmalinas yra labai retas. Gneise arba granituose būna juodojo turmalino.

1.5.1.24. Organiniai junginiai

Gintaras – sukcinitas yra sukietėję eglių sakai. Trinamas įsielektrina. Lydosi esant 287 °C. Trapus. Gintaro tankis 1,0÷1,1 $g \cdot cm^{-3}$, kietis 2÷2,5.

Asfaltas, arba Žemės derva yra juodos spalvos, riebaus blizgesio. Trinamas įsielektrina ir turi būdingą dervos kvapą. Lydosi 100 °C temperatūroje, o dega suodina liepsna. Iš dalies tirpsta eteryje ir terpentine. Tai apdeginta nafta.

Nafta būna gelsvos, rudos arba juodos spalvos. Tai angliavandenilių mišinys. Šildant ją galima frakcionuoti į petroleterį, benziną, žibalą, gudroną. Dėl naftos kilmės nesutariama. Vieni teigia, kad ji yra augalinės ir gyvulinės kilmės, o kiti – kad mineralinės.

1.5.1.25. Anglys

Anglys: antracitas, akmens anglys, rusvosios anglys, durpės yra organinės kilmės. Jos yra ilgalaikio celiuliozės $C_6H_{12}O_6$ dūlėjimo produktas. Bakterijų veikiama celiuliozė dūlėjo ir virto ruda anglių mase, vadinama humusu, dumblu, o paskui kietomis anglimis.

Antracitas yra daugiausia anglies turinti ir geologiškai seniausia anglių rūšis. Jis yra amorfinis, juodos spalvos, stiklo blizgesio, neskaidrus.

Akmens anglys. Jos organinė kilmė matyti žiūrint per didinamąjį stiklą. Tai trapi, juodos spalvos, stiklo blizgesio medžiaga. Ji turi daug atmainų: blizgančios anglys, dervinės anglys, smėlinės anglys, riebiosios anglys, dujinės anglys, liesosios anglys ir t. t.

Rusvųjų anglių organinė kilmė aiškiai matoma. Tai minkšta, rudos, šiurkščios spalvos, kartais juoda, blizganti medžiaga. Rusvosios anglys yra terciaro periodo produktas.

Durpės yra drėgna, juoda, ruda arba geltona masė. Jos susidarė sudurpėjus augalams aliuviniu ir deliuviniu Žemės periodais.

1.5.2. ELEMENTŲ GAVIMAS

Iš rūdų koncentratų metalai dažniausiai išgaunami pirometalurgine redukcija. Rūdų koncentratai pradžioje deginami arba lydomi ir paverčiami atitinkamai oksidais ir halogenidais, o paskui gauti oksidai arba halogenidai redukuojami anglimi, anglies(II) oksidu CO (karbotermija) arba chemiškai aktyviais metalais (metalotermija): aliuminiu (aliumotermija), kalciu, magniu (magniotermija), natriu arba kaliu. Pirometalurginiuose procesuose naudojamų metalų

oksidų susidarymo šiluma yra mažesnė negu anglies, anglies(II) oksido, aliuminio arba redukcijai panaudotų aktyviųjų metalų oksidų. Dėl to tie reduktoriai iš metalų oksidų atima deguonį.

Varis, kadmis ir kiti metalai išgaunami iš jų sulfatinių druskų hidrometalurginiu būdu – redukuojant metalų druskas geležies arba cinko milteliais. Šiuo atveju geležies metalo jonizacijos ir vario jono hidratacijos energijų suma yra didesnė negu vario metalo jonizacijos ir geležies jono hidratacijos energijų suma ir redokso procese iš vario sulfato druskos geležis išskiria metalinį varį. Labai aktyvūs šarminiai ir šarminių žemių metalai išgaunami elektrometalurginiu būdu, t. y. jų chloridų lydalo elektrolize. Pasirinktas elemento išgavimo iš rūdų būdas remiasi išgavimo proceso patogumu, parinktos medžiagos redukcijos geba ir proceso ekonomija.

1.5.3. ELEMENTŲ GRUPAVIMAS

Cheminiai elementai išsidėsto įvairaus ilgio horizontaliais periodais: $1s^2$ (2 elementai); $2s^22p^6$ (8 elementai); $3s^23p^6$ (8); $4s^23d^{10}4p^6$ (18); $5s^24d^{10}5p^6$ (18); $6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$ (32); $7s^25f^{14}6d^{10}$, ir vertikaliais stulpeliais – grupėmis.

Pagrindinių grupių *s* ir *p* elementai turi elektronais užpildytus *s* ir *p* energetinius polygmenis, pasikartojančią valentinio sluoksnio elektronų konfigūraciją ir panašias savybes. Kiekvieno periodo pagrindinių grupių elementų valentinio sluoksnio elektronų konfigūracijos skiriasi ir elementai turi skirtingas savybes.

Šalutinių grupių *d* ir *f* elementų elektronų vidiniai sluoksniai yra nevisiškai užpildyti elektronais. Kiekvieno periodo šalutinių grupių elementų, tarp jų ir lantanoidų elektronų konfigūracijos ir savybės labai skiriasi. Skiriasi ir vienodų grupių elementų savybės.

Kilniųjų dujų valentinio sluoksnio elektronų konfigūracija $ns^2\ np^6$ yra išskirtinai patvari. Dėl to kai kurios kilniosios dujos (He, Ne, Ar) nereaguoja nė su vienu elementu. Kiti kilniųjų dujų elementai (Kr, Xe, Rn) yra chemiškai aktyvesni ir katalitiškai sąveikauja su fluoru. Šarminiai (Li, Na, K ir kt.) ir šarminių žemių (Ca, Sr ir Ba) metalai turi mažus jonizacijos potencialus ir lengvai tampa katijonais, o halogenai (F, Cl, Br, I) ir chalkogenai (O, S, Se, Te) lengvai prijungia svetimus elektronus ir sudaro halogenido X^- arba chalkogenido E^{2-} anijonus. Čia parodytos svarbiausių pagrindinių (A) grupių elementų grupės.

Elementų grupės

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
He	H	Be	B	C	N	O	F
Ne	Li	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Ar	Na	Ca			As	Se	Br
Kr	K	Ba		Ti		Te	I

Elementų savybių panašumas remiasi grupiniu (vertikaliu), horizontaliu (perioduose) ir įstrižainės (panašios ličio ir magnio; berilio ir aliuminio; boro ir silicio savybės ir t. t.) principu. Įstrižainė B-Te dalija periodinės sistemos elementus į metalus (įstrižainės kairėje ir apatiniame kampe) ir nemetalus (įstrižainės dešinėje ir viršutiniame kampe). Einant nuo metalų prie nemetalų, didėja neigiamasis elektringumas, joninis potencialas (Z/R) ir stiprėja rūgštinės savybės.

Kai kurios antrojo ir trečiojo periodų elementų savybės

Elementas	Li	Be	B	C	N
At. masė	6,939	9,0122	10,811	12,011	14,006
Tankis, g/cm^3	0,530	1,850	2,350	3,514	0,879*
Neig. elektr.	0,98	1,57	2,04	2,5	3,0
At. spind., nm	0,155	0,112	0,090	0,077	0,070
Jono spind., nm	0,076	0,027	0,020	0,015	0,013
Lyd. t-ra, °C	180,5	1287	2180	3800	–210

Elementas	O	F	Ne	Na	Mg	Al
At. masė	15,999	18,998	20,18	22,98	24,312	26,981
Tankis, g/cm^3	1,728*	1,513*	0,900*	0,968	1,740	2,699
Neig. elektr.	3,44	3,95		0,93	1,31	1,50
At. spind., nm	-	0,071	0,122	0,186	0,160	0,143
Jono spind., nm	0,140	0,133		0,095	0,072	0,053
Lyd. t-ra, °C	–218	–218	–272	97	-	660

Elementas	Si	P	S	Cl	Ar
At. masė	28,086	30,974	32,064	35,453	39,94
Tankis, g/cm^3	2,336	1,823	2,070	1,513*	1,780*
Neig. elektr.	1,80	2,10	2,55	3,25	-
At. spind., nm	0,117	0,110	0,099	0,192	
Jono spind., nm	0,040	0,038	0,029	0,181	-
Lyd. t-ra, °C	1410	23	119,2	-	-

*skysto virimo temperatūroje

Toks elementų grupavimas į periodus ir grupes remiasi atomų elektronų apvalkalo konfigūracija. Pagal elementų bendrąsias savybes racionalu juos skirstyti į labai aktyvius (šarminius ir šarminių žemių), aktyvius (lantanoidus, skandžio, aliuminio, titano šeimų) ir pasyvius (teigiamo elektrodų standartinio elektrodų potencialo) metalus, metaloidus ir nemetalus.

Kai kurių chemijos pramonėje ir technikoje dažnai naudojamų metalų savybės:

Metalas	Al	Ti	V	Cr	Mn
Tankis, g/cm^3	2,699	4,515	5,960	7,190	7,440
Lyd. t-ra, °C	660,4	1668	1870	1880	1243
Elektr. pot.,V	–1,66	–1,603	–1,175	–0,744	–1,179

Metalas	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
Tankis, g/cm^3	7,874	8,960	7,133	7,290	11,336
Lyd. t-ra, °C	1534	1085	419,5	232	327,5
Elektr. pot.,V	–0,44	+0,337	–0,763	–0,136	–0,126

Cheminiuose procesuose vieni elementų (nemetalų) atomai prijungia svetimus elektronus, o kitų elementų (metalų) atomai atiduoda valentinio sluoksnio elektronus.

Metaloidų fizikinės savybės

Metaloidas	C	Si	Ge	As	Sb	Bi
Tankis, g/cm^3	grafitas 2,265 deimantas 3,515	2,228	5,323	-	6,685	9,800
Lyd. t-ra, °C	3600	1415	937,2	830	630,5	271,4

Elementų sąveika remiasi jų atomų elektronų atidavimu ir prisijungimu elektroninio valentingumo principu. Atomų atiduotų valentinių elektronų arba prisijungtų svetimų elektronų skaičius nusako jų oksidacijos laipsnį. Šarminių metalų atomai, atidavę vieną elektroną, arba halogenų atomai, prisijungę vieną elektroną, sudaro atitinkamai vienvalentį katijoną arba vienvalentį anijoną.

1.5.4. SAVYBIŲ PERIODIŠKUMAS

XIX amžiaus pirmoje pusėje buvo atrasta daug naujų cheminių elementų. Norint geriau suprasti elementų savybes, atsirado poreikis juos skirstyti grupėmis. 1829 metais I. Dobereineris (1790–1849 m.) tuo metu žinomus elementus pirmą kartą bandė grupuoti į triadas: litis, natris, kalis; kalcis, stroncis, baris; siera, selenas, telūras; chloras, bromas, jodas ir t. t. Tokia klasifikacija rėmėsi tuo, kad vidurinio triadų elemento atominė masė lygi kitų dviejų elementų (kraštinių) atominių masių sumos pusei. Pavyzdžiui, seleno atominė masė lygi

$$(S + Te)/2 = (32,1 + 127,6)/2 = 79,85.$$

1860 m. Kanicaro pasiūlė elementų atomines mases, gautas iš dujų molekulinių masių, išdėstyti spirale cilindro paviršiuje taip, kad panašių savybių elementai užimtų padėtis vienas po kito. Taip buvo atrastas elementų savybių

periodiškumas, nes panašių savybių elementai cilindro paviršiuje pateko į vieną stulpelį.

Njulendsas visus žinomus elementus surašė į eilę pagal didėjantį jų atominės masės dydį ir pastebėjo, kad kas septintas eilės elementas yra labai panašus į pirmąjį elementą. Todėl jis elementus sugrupavo į oktavas, kaip muzikoje. Dėl to, kad panašių elementų grupes pavadino oktavomis, Londono chemikų kongrese jis buvo išjuoktas.

Lotaras Mejeris (1830–1895 m.) pastebėjo, kad, didėjant elementų eilės numeriui ir atominei masei, periodiškai kinta jų atominis (atominės masės ir tankio santykis) tūris.

D. Mendelejevas nustatė, kad didėjant tuo metu žinomų 64 cheminių elementų eilės numeriui ir atominei masei, periodiškai kinta elementų savybės. Tuo remdamasis jis pasiūlė (1869 m.) elementų savybių periodinio dėsnio principą. Jis teigė, kad, einant nuo vieno elemento prie kito, elementų savybės grupėse ir perioduose kinta nuosekliai. Pasiremdamas elementų savybių periodiškumu, Mendelejevas pataisė kai kurių elementų atominių masių dydžius ir nusakė tuo metu dar nežinomų skandžio, germanio ir galio elementų savybes. Mendelejevui elementų savybių periodiškumo pagrindas yra jų atominės masės dydžio pokytis. H. Mozli (1887–1915 m.) nustatė, kad elementų savybių periodiškumo pagrindas yra jų atomų branduolio krūvis.

Buvo nustatyta, kad periodiškai kinta cheminių elementų atomų ir sudarytų jonų spindulių dydžiai, atomų jonizacijos potencialų ir gimiringumo elektronui bei neigiamojo elektringumo dydžiai, jų joninių potencialų (Z/R santykis) dydis, rūgštinės ir bazinės savybės, oksidacinės ir redukcinės savybės ir t. t.

Pagal didėjantį neigiamąjį elektringumą elementus galima išdėstyti į eilę:

Pb	Sn	Ge	Bi	Si	Sb	As	H	P	C
1,04	1,13	1,22	1,39	1,42	1,55	1,71	2,00	2,00	2,01

Te	Se	I	S	Br	Cl	N	O	F
2,02	2,18	2,36	2,37	2,55	2,74	2,76	3,39	4,00

1.6. METALAI IR NEMETALAI

Seniau buvo įprasta elementus skirstyti į metalus ir nemetalus. Metalams būdingas metalinis blizgesys, laidumas elektrai ir šilumai, kalumas ir kitos savybės, kurių neturi nemetalai. Daugelis nemetalų kambario temperatūroje yra dujos (azotas, deguonis, fluoras, chloras, kilniosios dujos), bromas yra skystas, o boras, anglis, silicis, fosforas, siera, selenas, telūras ir jodas yra kietos medžiagos. Metalai sudaro erdvėje centruotų kubų (koordinacinis skaičius 8), plokštumose centruotų kubų (koordinacinis skaičius 12) ir heksagoninius (ko-

ordinacinis skaičius 12) kristalus. Atomai struktūroje išsidėsto plokštumomis, kurios veikiamos jėgų, slysta. Metalai yra polikristalinės ir izotropinės medžiagos. Jų heksagoninės struktūros kristalai anizotropiški. Metalams būdingas polimorfizmas, para- ir diamagnetinės savybės.

Iš žinomų 108 elementų 86 elementai yra metalai. Buvo įprasta metalus skirstyti į lengvuosius (tankis mažesnis kaip 5000 kg/m^3) ir sunkiuosius (tankis didesnis kaip 5000 kg/m^3), lengvalydžius (lydosi <1000 °C temperatūroje) ir sunkialydžius (> 1000 °C); juoduosius (Fe, Mn, Cr ir kt.) ir spalvotuosius; tauriuosius (Pt šeimos, Ag, Au) ir retuosius (Ra, Re, lantanoidus ir aktinoidus).

Metalams būdingas elektroninis laidumas. Jie taip pat geri šilumos laidininkai. Visų metalų milteliai yra juodi, o vario – raudoni.

Tarp savęs metalai beveik nereaguoja. Kai kurie metalai sudaro nestechiometrinius (bertolidinius) metalinius lydinius, pavyzdžiui, lydinio $MnCu_2Sn$ gardelė yra sudaryta iš keturių mangano, aštuonių vario ir keturių alavo atomų.

Metalams būdingos redukcinės savybės. Tų savybių pobūdį lemia jų jonizacijos ir elektrodiniai potencialai. Pagal aktyvumą metalai išdėstomi į aktyvumo eilę:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg,	Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb,	H, Cu, Ag, Hg, Pt, Au
Labai aktyvūs	Aktyvūs	Pasyvūs

Kairėje vandenilio esantys metalai (išskyrus Pb) iš neoksiduojančiųjų rūgščių išstumia (redukuoja) vandenilį, o labai aktyvūs metalai išstumia vandenilį ir iš vandens. Dešinėje vandenilio esantys metalai su neoksiduojančiosiomis rūgštimis nereaguoja, o koncentruotą sulfato rūgštį redukuoja iki SO_2, koncentruotą nitrato rūgštį – iki NO_2:

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Sulfato ir nitrato rūgščių redukcijos dydis priklauso nuo metalo aktyvumo ir rūgšties kiekio.

Metalų atsparumas rūgštims labai skirtingas. Metalų sąveikai su sulfato rūgštimi turi įtakos metalo prigimtis ir rūgšties koncentracija. Praskiesta sulfato rūgštis su metalais reaguoja kaip druskos rūgštis: tirpina metalus su neigiamais elektrodų potencialais iki alavo imtinai, oksiduodama metalus vandenilio jonų sąskaita:

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2 \text{ arba } 2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2.$$

Koncentruota sulfato rūgštis oksiduoja metalus sulfato jonu:

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Panašiai koncentruota sulfato rūgštis oksiduoja sidabrą, gyvsidabrį ir šviną, kurių praskiesta sulfato rūgštis neveikia.

Labai aktyvūs metalai (kalis, natris, kalcis) koncentruotą sulfato rūgštį gali redukuoti iki vandenilio sulfido:

$$4Mg + 5H_2SO_4 \rightarrow 4MgSO_4 + H_2S + 4H_2O.$$

Metalų sąveika su nitrato rūgštimi priklauso nuo metalo prigimties, rūgšties koncentracijos, temperatūros ir metalų vietos metalų aktyvumo eilėje. Metalai nitrato rūgštį gali redukuoti iki NO_2, NO, N_2O, N_2 ir NH_3 (NH_4^+).

Praskiestą nitrato rūgštį mažo aktyvumo metalai redukuoja iki NO, o koncentruotą iki NO_2. Platinos šeimos metalų ir aukso nitrato rūgštis oksiduoti nepajėgia, nes jie elektronus praranda labai sunkiai. Koncentruotos nitrato ir sulfato rūgštys taip pat neveikia aliuminio, geležies, nikelio, chromo metalų, kurie gerai pasyvuojasi oksido plėvelėmis.

Praskiestos nitrato rūgšties sąveika:

a) metalai lengvai atiduoda elektronus:

$$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O;$$

b) sunkiau atiduoda elektronus:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Koncentruotos nitrato rūgšties sąveika:

a) lengviau atiduoda elektronus:

$$4Zn(II) + 10HNO_3 \rightarrow N_2O + 4Zn(NO_3)_2 + 5H_2O.$$

b) sunkiau atiduoda elektronus:

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Metalams ir nitrato rūgščiai sąveikaujant susidaręs amoniakas, papildomai reaguodamas su nitrato rūgštimi, sudaro amonio nitratą NH_4NO_3 ir iš reakcijos terpės nepasišalina.

Nitrato rūgštis žemesnio oksidacijos laipsnio metalų junginius gali oksiduoti iki aukštesnio. Pavyzdžiui, koncentruota nitrato rūgštis gali oksiduoti $FeSO_4$:

$$6FeSO_4 + 8HNO_3 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe(NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O.$$

Su deguonimi metalai sudaro bazinius (oksidacijos laipsnis +1 arba +2), amfoterinius (oksidacijos laipsnis +3) ir rūgštinius (oksidacijos laipsnis +4 ir daugiau) oksidus.

Kai kurie kieti metaloidai turi metalų blizgesį, tačiau yra trapūs, o jų junginiams būdingos rūgštinės savybės. Daugelis metaloidų sudaro keletą alotropinių modifikacijų, iš kurių vienos yra daugiau, o kitos mažiau metališkos.

Nemetalams būdingos oksidatorių savybės. Metalai jungiasi su nemetalais, bet nereaguoja tarp savęs. Tik nedaugelis metalų tarp savęs sudaro bertolidinius (neapibrėžtos sudėties) intermetalinius junginius, nesilaiko elektrinio valentingumo principo.

Griežtai apibrėžto skirtumo tarp metalų ir nemetalų savybių nėra. Pavyzdžiui, anglis turi ir metalų, ir nemetalų savybių. Sakoma, kad vienas kitas elementas turi daugiau metališkųjų ir mažiau nemetališkųjų savybių arba atvirkščiai. Lyginant tarp savęs metalų savybes, pavyzdžiui, geležies ir natrio, matyti, kad geležis fizikiniu požiūriu yra metališkesnė negu natris. Cheminiu požiūriu metališkesnis yra natris.

1.6.1. ELEMENTŲ CHEMINIS AKTYVUMAS

Svarbiausia elementų savybė yra jų cheminis aktyvumas, t. y. jų polinkis sąveikauti su kitais elementais. Dėl to daugelis cheminių elementų gamtoje randami tik junginiuose. Elementų gamtiniai mineralai vadinami tų elementų rūdomis. Plačiai yra paplitusios oksidinės rūdos: hematitas Fe_2O_3, magnetitas $FeFe_2O_4$, kupritas Cu_2O, korundas Al_2O_3, rutilas TiO_2, piroliuzitas MnO_2, kasiteritas SnO_2 ir t. t., taip pat dvigubieji metalų oksidai: ilmenitas $FeTiO_3$, chromitas $FeCr_2O_4$, špinelis $MgAl_2O_4$ ir t. t.

Sulfidinėse ir polisulfidinėse rūdose randama: geležies, nikelio, cinko, vario, švino ir kt. metalų. Šarminiai ir šarminių žemių metalai gamtoje randami fluoridų (fluoritas CaF_2, fluoro apatitas $Ca_5F(PO_4)_3$, kriolitas Na_3AlF_6 ir kt.) arba chloridų (halitas NaCl, silvinas KCl, silvinitas $NaCl{\cdot}KCl$, bišofitas $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, karnalitas $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ ir t. t.), karbonatų (kalcitas $CaCO_3$, magnezitas $MgCO_3$, dolomitas $CaCO_3{\cdot}MgCO_3$ ir t. t.), sulfatų (anhidritas $CaSO_4$, gipsas $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, kizeritas $MgSO_4{\cdot}H_2O$, epsomitas $MgSO_4{\cdot}6H_2O$ ir t. t.) ir silikatų (volastonitas $CaSiO_3$, enstatitas $MgSiO_3$, forsteritas Mg_2SiO_4, olivinas $FeMgSiO_4$ ir t. t.) mineralų rūdose. Daug natrio, kalio, magnio ir kalcio yra vandenynų, sūriųjų ežerų, požemio vandens sudėtyje.

Metalų oksidinių rūdų koncentratai redukuojami anglimi, anglies(II) oksidu, aliuminiu, magniu ir kitais aktyviaisiais metalais. Kai metalai būna sulfidinėse rūdose, jų koncentratai pradžioje deginami iki oksidų.

Iš metalų gamtoje plačiausiai yra paplitę (masės %) aliuminis (8,30 %), geležis (6,20 %), kalcis (4,66 %), magnis (2,76 %), natris (2,27 %), kalis (1,84 %), titanas (0,63 %).

Metalams yra būdinga sąveika su nemetalais. Šarminiai metalai yra stiprūs reduktoriai, aktyvūs nemetalų reakcijų partneriai. Metalų redukcinės savy-

bės yra susijusios su jų polinkiu lengvai prarasti vieną ar kelis valentinius elektronus, o nemetalų oksidacinės savybės – su nedidelio skaičiaus svetimų elektronų prijungimu iki oktetinės atomų elektronų konfigūracijos.

Periodinėje elementų sistemoje metalai grupuojasi įstrižainės B-Te kairiosios pusės apatinėje dalyje, o nemetalai – dešiniosios pusės viršutinėje dalyje.

1.6.2. CHEMINIS GIMININGUMAS

Jungimosi požiūriu elementai skirstomi į chemiškai aktyvius ir neaktyvius. Neaktyvūs kilniųjų dujų elementai užima VIIIA grupę. nors, šildant ir naudojant nikelio katalizatorių, radonas ir kriptonas sąveikauja su fluoru. Visi kiti cheminiai elementai, vieni su kitais sąveikaudami, sudaro cheminius junginius. Elementų geba sąveikauti yra svarbiausia jų cheminė savybė. Jėga, verčianti elementus sąveikauti, vadinama cheminiu gimininguma.

Cheminio giminingumo priežastis. Elementų cheminį aktyvumą lemia jų atomai. Lyginant VIIIA grupės elementų atomų oktetinę (s^2p^6) elektroninę konfigūraciją su kitų elementų atomų valentiniais sluoksniais, matyti, kad šių valentinių elektronų sluoksniai yra tik iš dalies užpildyti elektronais. Kilniųjų dujų valentinio sluoksnio elektronų ns^2np^6 konfigūracija yra patvari. Chemiškai aktyvių elementų atomai, sudarydami paprastus jonus, stengiasi atsikratyti (metalai) elektronų pertekliaus, o nemetalų atomai prisijungti vieną, du arba tris trūkstamus elektronus ir įgyti kilniųjų dujų valentinio sluoksnio elektronų konfigūraciją. Pavyzdžiui, sąveikaujant natrio ir chloro atomams

	Na	+	Cl	→	Na	Cl,
elektroninė konfigūracija	2.8.1		2.8.7		2.8	2.8.8

natris įgauna elemento neono, o chloras – elemento argono elektronines konfigūracijas.

Elementų cheminio giminingumo priežastimi reikėtų laikyti jų polinkį pergrupuoti savo valentinio sluoksnio elektronus arba elektros krūvio perstūmą. Trumpųjų periodų pirmosios, antrosios ir trečiosios grupių metalai turi polinkį prarasti valentinius elektronus, o penktosios, šeštosios ir septintosios grupių elementai – prisijungti svetimus elektronus ir papildyti valentinį elektronų sluoksnį iki kilniųjų dujų oktetinės konfigūracijos.

Elementams sąveikaujant, jų valentinio sluoksnio elektronai migruoja iš metalų į nemetalus, susidaro katijonai ir anijonai, kurie po to vieni kitus elektrostatiškai traukia. Elektronų persigrupavimas atomuose susijęs su jų energijos pokyčiais. Kad metalų atomai taptų katijonais, neutralūs atomai turi gauti atitinkamą papildomos energijos kiekį – jonizacijos potencialą *J*. Praktika rodo, kad labai aktyvių šarminių ir šarminių žemių metalų jonizacijos potencialai yra

maži. Nemetalų atomams prisijungus svetimą elektroną, išsilaisvina tam tikras kiekis energijos, kuri vadinama elemento gimiringumo elektronui energija ε. Susidarę metalų katijonai ir nemetalų anijonai tarp savęs elektrostatiškai sąveikaudami atlieka darbą A. Katijono ir anijono susidarymo ir jų elektrostatinės traukos energijų suma nulemia joninės medžiagos susidarymą, t. y. joninės traukos energiją E:

$$E = J + \varepsilon + A.$$

Cheminių procesų energijų suma dažnai būna teigiama ir elementų sąveika vyksta savaime, išsilaisvinant tam tikram energijos kiekiui, kuris lemia sudaryto junginio cheminio ryšio stiprį.

1.6.3. ELEKTROCHEMINIS VALENTINGUMAS

Metalams sąveikaujant su halogenais, susidaro jų halogenidai. Natrio atomo branduolyje yra 11 teigiamai įelektrintų protonų, o branduolį supa 11 neigiamai įelektrintų elektronų. Chloro atomo branduolyje yra 17 protonų, o branduolį supa 17 elektronų. Natrio chloride natrio jonas turi 11 protonų ir 10 elektronų, o chlorido jonas turi 17 protonų ir 18 elektronų. Natrio chlorido molekulėje natrio katijonas turi vieną teigiamą, o chlorido anijonas – vieną neigiamą krūvį, t. y. natrio katijonas turi vieną teigiamą, o chlorido anijonas – vieną neigiamą valentingumą arba oksidacijos laipsnį.

Kai kurių elementų atomai gali prarasti arba valentinius elektronus, arba prisijungti svetimus elektronus palaipsniui, sudaryti kintamo elektrocheminio valentingumo jonus arba jų kintamus oksidacijos laipsnius. Pavyzdžiui, geležies atomai gali sudaryti Fe^{2+}, Fe^{3+} katijonus ir ferato FeO_4^{2-} anijoną, kuriame geležies oksidacijos laipsnis lygus +6. Sakome, kad tokie elementai turi kintamus valentingumus arba kintamus oksidacijos laipsnius.

1.6.4. JONIZACIJOS POTENCIALAS

Atomo virsmo jonu procesą vadiname jonizacija. Atomų teigiamo krūvio branduoliai tam tikra energija traukia neigiamo krūvio elektronus. Iš atomų atimant elektronus, sunaudojamas tam tikras energijos kiekis, kuris vadinamas jonizacijos potencialu. Elementų perioduose didėjant elementų eilės numeriui, jų jonizacijos potencialai didėja, o elementų grupėse – mažėja.

Kai kurių elementų pirmasis jonizacijos potencialas

Elementas	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Jonizacijos potenc., kJ/mol	520,1	899,2	800,5	1086,1	1402	1680,5	7200	-

Elementas	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Jonizacijos potenc., kJ/mol	495,7	737,5	577,4	786,3	1012	-	1255,7	-

Jonizacijos potencialai yra viena iš būdingų periodinių elementų savybių. Mažiausią jonizacijos potencialą turi šarminių metalų (Li, Na, K, Rb ir Cs) atomai, o didžiausią – kilniųjų dujų (He, Ne, Ar, Kr, Xe ir Rn) atomai. Šarminių žemių metalų atomai, praradę du valentinius elektronus, sudaro M^{2+} katijonus.

Prie neutralaus atomo prisijungus svetimam elektronui, išsiskyręs energijos kiekis vadinamas to elemento ***gimiringumu elektronui***. Gimiringiausi elektronams yra halogenų (F, Cl 3,82 eV; Br 3,54 eV ir I 3,24 eV) elementų atomai. Prisijungę vieną svetimą elektroną jie sudaro paprastus X^-anijonus, o chalkogenų grupės (O, S, Se, ir Te) elementų atomai, prisijungę du svetimus elektronus, sudaro paprastus X^{2-} anijonus.

Kai kurių elementų gimiringumas elektronui

Elementas	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Gimin., eV	0,82	–0,2	0,33	0,47	–0,3	0,52	1,46	0,80	2,07	3,82

Šarminių metalų katijonų M^+ ir šarminių žemių metalų katijonų M^{2+}, halogenų anijonų X^- ir chalkogenų anijonų E^{2-} bei vandenilio H^+ ir deguonies O^{2-} jonų krūviai yra pastovūs ir šie elementai vadinami standartiniais.

Elementų jonizacijos potencialo ir gimiringumo elektronui energijų sumos pusė vadinama jų ***neigiamuoju elektringumu***. Neigiamasis elektringumas yra empirinis dydis, nusakantis elementų atomų gebą pritraukti elektronus. Pasak L. Polingo, neigiamojo elektringumo skirtumas ΔX apibūdina polinio ryšio stiprį – ryšio energijos dydį. Chemijos praktikoje naudojamas elementų santykinis neigiamasis elektringumas, kalcio neigiamąjį elektringumą laikant vienetu. Elementų periodinėje sistemoje elementų neigiamasis elektringumas didėja perioduose iš kairės į dešinę, o grupėse – iš apačios į viršų. Neigiamasis elektringumas apibūdina atomo gebą pritraukti elektronus. Jis neturi griežtai apibrėžtos prasmės, nes atomų ir molekulių geba pritraukti elektronus priklauso ir nuo kitų jų parametrų. Atomų ir molekulių neigiamasis elektringumas apibūdina kai kurias paprastų junginių savybes. Kai kurių elementų neigiamasis elektringumas ir metalų lydymosi temperatūra:

Elementas	H	Li	Be	B	C	N	O	F
Neigiamasis. elektringumas.	2,1	0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Lyd. t-ra, °C	–259	179	1284	2300	3600	–210	–219	–223

Elementas	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
Neigiam. elektring.	0,93	1,31	1,60	1,80	2,19	2,58	3,16	0,82	1,00
Lyd. t-ra, °C	98	650,5	660	1420	44,1	119,2	–102	64	848

Elementas	Sc	Ti	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb
Neigiamasis elektringumas	1,36	1,54	1,65	2,81	2,01	2,18	2,55	2,96	0,89
Lyd. t-ra, °C	1539	1668	419,5	30	945	816	217	–7	39

Antrajame ir trečiajame elementų perioduose, didėjant jų eilės numeriui, metališkosios savybės palaipsniui pereina į nemetališkąsias. Sąveikaudami skirtingo neigiamojo elektringumo elementų atomai sudaro joninio arba polinio kovalentinio ryšio sudėtines medžiagas. Cheminio ryšio joniškumo laipsnis priklauso nuo elementų neigiamojo elektringumo skirtumo.

Ryšys tarp elementų neigiamojo elektringumo skirtumo ΔX ir ryšio joniškumo laipsnio

ΔX	0,2	0,4	0,8	1,0	1,4	1,8	2,2	2,6	3,0	3,2
Ryšio joniškumo laipsnis, %	1	4	15	22	39	55	70	82	89	92

Šarminių, šarminių žemių metalų ir halogenų bei chalkogenų elementų neigiamasis elektringumas labai skiriasi. Todėl šarminių metalų halogeniduose vyrauja joninio tipo ryšys. Kai elementų neigiamojo elektringumo skirtumas nedidelis, junginiuose pradeda vyrauti kovalentinis ryšys, mažėja sąveikos ryšio poliškumas ir sudarytų junginių tarpmolekulinė sąveika, mažėja jų kietis, lydymosi ir virimo temperatūra. Antrojo periodo elementų kristalų gardelių tipai skiriasi, pavyzdžiui, ličio ir berilio gardelės yra metalinės, boro ir anglies – atominės, o azoto, deguonies, fluoro ir neono – molekulinės. Elementų atominės gardelės lydosi aukštoje temperatūroje, o molekulinės – žemoje. Junginių atominės ir joninės kristalų gardelės išsilydo tik nutraukus tarpatominius ir tarpjoninius ryšius, o lydant ir išgarinant molekulines medžiagas, jų molekulėse cheminiai ryšiai išsilaiko. Molekulinių medžiagų struktūroje tarp atskirų molekulių yra silpnos vandervalsinės jėgos. Dėl to jos lydosi žemoje temperatūroje. Joniniais ir atominiais ryšiais sudarytos medžiagos lydosi aukštoje temperatūroje.

Azoto N≡N molekulėje esantis trigubasis ryšys lemia jo inertiškumą žemoje temperatūroje. Tačiau aukštesnėje temperatūroje azotas yra aktyvus ir su labai aktyviais metalais sudaro druskinius nitridus (Mg_3N_2, Li_3N, Ca_3N_2 ir t. t.), o sunkiųjų metalų struktūroje užima tetraedrines ir oktaedrines tuštumas, sudarydamas įterptinius nestechiometriškus (TiN, CrN ir t. t.) ir vandeniui atsparius nitridus.

Visų agregatinių būsenų deguonis sudaro dviatomes molekules. Elementų peroksiduose O_2^{2-}, superoksiduose O_2^- ir ozoniduose O_3^- jonų elektriniai krūviai vienodu laipsniu pasiskirsto visiems deguonies atomams. Žemėjant temperatūrai, sieros garai kondensuojasi ir sudaro daugiaatomes molekules: $S \rightarrow S_2 \rightarrow S_4 \rightarrow S_8$, o paskui sieros garai sudaro rombinės sieros kristalus: $\alpha - S_8$ ($\Delta G^0 = -41{,}87$ kJ/mol).

Dujinės fluoro ir chloro X_2 molekulės sąveikauja su beveik visais elementais ir sudaro įvairių oksidacijos laipsnių elementų halogenidus. Fluoras elementus oksiduoja iki aukščiausio jų oksidacijos laipsnio. Chloras su siera, vanadžiu, manganu ir kai kuriais kitais elementais aukščiausio oksidacijos laipsnio junginių nesudaro, nes, esant tam pačiam elementų oksidacijos laipsniui, chloriduose yra du kartus daugiau didelio spindulio (0,181 nm) chloridų jonų negu deguonies (0,140 nm) jonų oksiduose ir chloridų jonai yra labiau atstumiami.

1.6.5. SUDĖTINĖS MEDŽIAGOS

Jungdamiesi skirtingų elementų atomai sudaro sudėtines medžiagas arba cheminius junginius. Sudėtines medžiagas patogiausia klasifikuoti į dviejų elementų – binarinius junginius (hidridus, oksidus, halogenidus ir t. t.), oksojunginius (rūgštinius hidroksidus ir jų druskas), kompleksinius (katijoninius, anijoninius ir neutraliuosius) ir polimerinius (molekulių asociatus) junginius.

1.6.5.1. Binariniai junginiai

Paprasti binariniai (dviejų elementų) junginiai vadinami simpleksiniais (lot. simplex – paprastas). Tai dviejų elementų skirtingo neigiamojo elektringumo junginiai: hidridai, halogenidai, chalkogenidai, karbidai, boridai, metališkieji junginiai ir t. t. Neorganinėje chemijoje jie yra dažni. Šių junginių savybes nusako juos sudarančių abiejų elementų individualiosios savybės ir cheminio ryšio (joninio, joninio-kovalentinio, kovalentinio ir metališkojo) tipas. Tolygiai kintant elementų savybėms jų perioduose ir grupėse, keičiantis jų atomų valentinio elektronų sluoksnio konfigūracijai, dėsningai kinta ir binarinių junginių savybės. Einant nuo šarminių metalų (ns^1) prie halogenų (ns^2np^5), binariniuose junginiuose mažėjant elementų neigiamojo elektringumo skirtumui ir ryšio joniškumo laipsniui, mažėja sudarytų junginių terminis patvarumas, kietumas ir

lydymosi bei virimo temperatūra. Ta pačia linkme silpnėja elementų bazinės ir redukcinės savybės ir stiprėja rūgštinės ir oksidacinės savybės.

1.6.5.1.1. Hidridai

Hidridai – elementų binariniai junginiai su vandeniliu, nors tikrieji – druskiniai hidridai yra junginiai , turintys H^- anijoną. Vandenilio atomas turi vieną $1s^1$ elektroną. Šį elektroną vandenilis gali prarasti, prie jo prisijungti svetimą elektroną arba su kito vandenilio atomo elektronu sudaryti elektronų porą, vienodai priklausančią sudarytos molekulės abiejų atomų branduoliams.

Druskiniuose hidriduose vandenilio neigiamą krūvį patvirtina hidridų elektrolizė , sudarytų M^+H^- kristalų kubinės gardelės tipas, hidrolizės reakcijos.

Nemetalai ir metaloidai, turėdami didesnį neigiamąjį elektringumą negu vandenilis (X = 2,1), iš vandenilio atima elektroną, jį protonizuoja:

$$H - 1e \rightarrow H^+.$$

Panašaus neigiamojo elektringumo elementai su vandeniliu sudaro nepolinius kovalentinius junginius:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4.$$

Lyginant įvairių cheminių sudėčių hidridų susidarymo Gibso energijų dydžius, racionalu juos apskaičiuoti vienodam prijungtų vandenilio atomų skaičiui, pavyzdžiui, vienam vandenilio atomui, t. y. sudaryto hidrido cheminiam ekvivalentui.

Daugelio nemetalų ir metaloidų vandenilių, dėl jų mažo terminio patvarumo, tiesiogine sinteze iš elementų gauti nepavyksta.

Elementų vandenilinių junginių savybės labai įvairios. Didelis metalų, nemetalų ir metaloidų jonizacijos potencialų, gimininguмo elektronui, neigiamo elektringumo skirtumas lemia didelį jų sudarytų hidridų savybių skirtumą ir todėl elementų hidridus reikia skirstyti į grupes:

a) joninius-druskinius (IA ir IIA grupių metalų);
b) nestechiometrinius-įterptinius (*d* metalų);
c) molekulinius (*p* metaloidų);
d) kovalentinius (nemetalų).

Elementų hidridų klasifikacija beveik atitinka pačių elementų klasifikaciją į labai aktyvių, aktyvių ir pasyvių metalų, metaloidų ir nemetalų grupes.

Druskiniai hidridai. Labai aktyvūs metalai (s^1 arba s^2 metalai), turintys didelį atomo spindulį ir mažą jonizacijos potencialą, vandenilio atomams perduoda savo valentinius elektronus ir sudaro M^+H^- arba $M^{2+}H_2^-$ sudėties hidridus. Molekulinio vandenilio virsmas hidrido jonu yra endoterminis procesas:

$$\frac{1}{2} H_2 + e \rightarrow H^-, \quad \Delta G^0 = +150 \text{ kJ/mol}.$$

Tačiau šarminių ir šarminių žemių metalų atomizacijos, jų jonizacijos ir susidariusių hidridų kristalizacijos suminė energija yra egzoterminė .

Nors *s* metalų ir vandenilio neigiamojo elektringumo skirtumas sudaro X =1,0 ÷1,2 , kas atitinka tik 20 ÷ 30 % ryšio joniškumo laipsnį, šių metalų hidridai laikomi joniniais-druskiniais. Tą teiginį patvirtina hidridų elektrolizė (vandenilis skiriasi prie anodo), sudarytų kristalų gardelės tipas (natrio chlorido MH arba ortorombinis MH_2), taip pat hidridų hidrolizės reakcijos. Vandenilio anijono H^- spindulys yra 0,154 nm.

Joniniai hidridai gaunami išlydytiems *s* metalams tiesiogiai reaguojant su dujiniu vandeniliu , pavyzdžiui:

$$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2.$$

Joniniai hidridai yra baltos spalvos, degios, kietos, lydžios aukštoje temperatūroje, laidžios elektrai ir šilumai kristalinės medžiagos.

Hidridas	LiH	NaH	KH	BeH_2	MgH_2	CaH_2
Susidarymo ΔG^0, kJ/mol	–68	–38	–34	+16	-	–136

Druskiniams hidridams hidrolizuojantis, susidaro bazė ir dujinis vandenilis:

$$CaH_2 + 2HOH \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2.$$

Berilio ir magnio polimerinius hidridus prie joninio tipo hidridų galima priskirti tik sąlygiškai. Tų metalų hidridų savybės skiriasi neigiamuoju elektringumu (kartu ir ryšio joniškumo laipsniu), struktūra $(BeH_2)_n$ ir $(MgH_2)_n$, terminiu patvarumu.

Berilio ir magnio hidridai dažnai priskiriami prie tarpinių (aktyviųjų metalų) – tarp druskinių ir įterptinių hidridų .

Joniniai hidridai dažnai naudojami metalų halogenidams redukuoti:

$$TiCl_4 + 4NaH \rightarrow Ti + 4NaCl + 2H_2.$$

Druskiniai hidridai drėgname ore hidrolizuojasi, yra degūs ir todėl nepatogūs sandėliuoti.

Veikiant druskinius hidridus boro šeimos kovalentiniais hidridais, gaunami kompleksiniai hidridai. Jie yra patvaresni ir patogesni naudoti. Plačiau taikomi tokie kompleksiniai hidridai: $Na[BH_4]$, $Li[BH_4]$, $Li[AlH_4]$, $Li[GaH_4]$, $Al[BH_4]_3$, $U[BH_4]_4$, $Na[BH(OCH_3)_3]$ ir kt.

Kompleksinių hidridų terminis patvarumas didėja B → Ga kryptimi. Vandenyje gerai tirpsta ir hidrolizuojasi $Na[BH_4]$:

$$[BH_4]^- + 4HOH \rightarrow B(OH)_3 + HO^- + 4H_2.$$

Joninio tipo natrio tetrahidridoaliuminatas $Na[AlH_4]$ ir kovalentinio tipo natriotetrahidridogalatas $Na[GaH_4]$ intensyviai hidrolizuodamiesi dažnai sprogsta.

Kompleksinių hidridų savybes lemia kompleksadarys. Kompleksiniai hidridai tirpsta eteryje. Jame vyksta jų panaudojimo reakcijos. Jie yra geri hidratoriai:

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3.$$

Joniniai-kovalentiniai hidridai (AlH_3, GaH_3, InH_3, CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, AsH_3, SbH_3) yra chemiškai neaktyvios nuodingos dujos (išskyrus CH_4), termiškai nepatvarios ir dažnai ore savaime užsidega. Vandenyje joniniai-kovalentiniai hidridai tirpsta silpnai ir turi silpnai rūgštinių savybių:

$$SiH_4 + 4HOH \rightarrow H_4SiO_4 + 4H_2.$$

Kovalentiniai VIA ir VIIA elementų grupių hidridai yra nedeguoninės (išskyrus NH_3, PH_3, H_2O) rūgštys.

Su vandeniliu *d* metalai sudaro metališkojo ryšio įterptinius (bertolidinius) hidridus. Metališkieji hidridai blizga yra kieti, trapūs, laidūs elektrai ir šilumai.

Neseniai yra gauti *d* metalų (Re, Rh, Mn, Fe, Ir, Co, Ta, Pt) kompleksiniai hidridai. Metalų hidridų kompleksai dažnai yra patvaresni negu atskiro metalo hidridas.

Berilio, magnio ir boro šeimos elementų hidridai, jungdamiesi tarp savęs vandeniliniais ryšiais, sudaro polimerinius hidridus.

Įterptiniai hidridai. *d* ir *f* metalai sudaro sunkius tankios sanglaudos kristalus, turinčius tetraedrinių ir oktaedrinių tuštumų. Kiekvienas metalo atomas turi po dvi tetraedrines tuštumas, į kurias telpa po vieną vandenilio atomą. Kai metalų tarpatominės tuštumos visiškai užpildomos, susidaro įterptiniai hidridai, kurių bendra formulė MH_2. Įterptinių hidridų išskirtinė savybė yra ta, kad jų sudėtis priklauso nuo vandenilio dujų slėgio. Jei slėgis pakankamas, susidariusio įterptinio hidrido sudėtis atitinka MH_2. Todėl įterptiniai hidridai yra kintamos sudėties – bertolidiniai – junginiai. Jų tankis būna mažesnis negu gryno metalo, pavyzdžiui, TiH_2 tankis yra 3,72, o ZrH_2 – 5,56 g/cm^3. Titano struktūroje viename titano tūryje ištirpsta iki 900 tūrių vandenilio dujų. Paladyje gali ištirpti iki 1200 tūrių vandenilio dujų. Susidaro $PdH_{0,49}$ sudėties junginys. Tirpstant vandeniliui paladyje, dingsta jo paramagnetizmas. Vandenilio ir metalo kietuosiuose tirpaluose vandenilis būna atominio pavidalo.

Berilio, magnio, skandžio, titano ir lantanoidų šeimų metalų (aktyviųjų metalų) hidridai išskiriami į atskirą tarpinių hidridų grupę. Tarpiniai hidridai yra pilkos arba juodos spalvos milteliai, kurie ore hidrolizuodamiesi dėl drėgmės poveikio užsidega. Titano, cirkonio, niobio ir tantalo MH_2 sudėties hidridai atsparūs hidrolizei. Jų savybės yra tarpinės tarp druskinių ir metalinių. Skandžio ir lantanoidų hidridai turi daugiau druskinių hidridų savybių.

Su vandeniliu chromo, mangano, geležies, vario ir platinos šeimos metalai sudaro kietus, hidrolizei atsparius tirpalus. Tokie kieti metalų hidridų tirpalai yra stiprūs reduktoriai, nes juose būna atominio vandenilio. Tai kintamos sudėties hidridai. Jie laidūs elektrai, nes jų struktūroje yra dalis M–M metalinių ryšių.

Kovalentiniai hidridai. Tokius hidridus sudaro nemetalai, turintys didesnį negu vandenilis neigiamąjį elektringumą. Jų elementai turi neigiamą krūvį, o bendra formulė yra H_nE.

Neoksiduojančiųjų rūgščių ir šarmų atžvilgiu boro vandeniliai (boranai) ir anglies vandeniliai (silanai) chemiškai indiferentiški. Azoto vandenilis – amoniakas NH_3 turi silpnų bazių savybių, vanduo yra amfoterinių savybių skystis, o vandenilio fluoridas HF turi rūgštinių savybių.

Hidridas	B_2H_6	CH_4	SiH_4	NH_3	PH_3	H_2O	H_2S
Susidarymo ΔG^0, kJ/mol	+92,1	–50,8	+54,4	–46	+12,5	–237,4	–20,1
Sudegimo ΔG^0, kJ/mol	–1998	–1365	-	-	2270	-	-

Veikiant magnio boridą MgB_2 druskos rūgšties tirpalu, gaunamas boranų mišinys. Boranai sudaro dvi grupes, kurių bendros formulės yra B_nH_{n+4} ir B_nH_{n+6}. Mažiausios molekulinės masės diboranas B_2H_6 turi struktūrą, kurios plokštumoje du boro atomai su keturiais vandenilio atomais sudaro keturias kovalentines elektronų poras, o statmenoje plokštumoje boro atomus jungia du vandenilio atomai dviem tricentriais -B-H-B- ryšiais. Vandenilio atomas iš vieno boro atomo prijungia elektroną, sudaro bendrą elektronų porą ir ją perduoda tuščiai kito boro atomo elektronų orbitalei. Abiejose pirmosios plokštumos pusėse susidaro tricentrio (biskvitinio) ryšio tiltas.

Tarp kovalentinių hidridų svarbią vietą užima vandenilio halogenidai.

Ištirpę vandenyje vandenilio halogenidai sudaro vandenilio halogenidų rūgštis. Dėl molekulių didelės asociacijos HF yra silpna rūgštis, o kitų vandenilio halogenidų rūgščių stiprumas didėja, didėjant halogeno eilės numeriui.

Stipriai vandeniliniu ryšiu asocijuotas vanduo turi anomaliai aukštą lydymosi ir virimo temperatūrą. Kambario temperatūroje vanduo yra skystis. Stipri vandenilinio ryšio įtaka yra tarp HF, H_2O ir NH_3 molekulių. Kituose

kovalentiniuose hidriduose vandenilinio ryšio įtaka nedidelė ir jie yra dujos. Kovalentiniai hidridai dažnai vadinami lakiaisiais hidridais. Jie gaunami hidrolizuojant arba binarinius metalų-nemetalų junginius veikiant druskos rūgštimi:

$$Ca_3N_2 + 6HOH \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3; \quad CaC_2 + 2HOH \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2;$$

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4; \quad ZnS + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2S.$$

Rūgščių vandeniniuose tirpaluose vandenilio jonas būna

$H_2O + H^+ \rightarrow [H_3O]^+$ hidroksonio arba $[H_3O]^+ + 8H_2O \rightarrow [H_3O]\cdot 8H_2O$ oksonio jono pavidalo.

Vandenilio jonų koncentracija tirpale nurodoma pH (*pondus hidrogenium*) dydžiu , t. y. vandenilio jonų koncentracijos neigiamu dešimtainiu logaritmu:

$$pH = -lg\,[H^+].$$

Molekuliniai hidridai. Metaloidų hidridai labai panašūs į kovalentinius hidridus. Dažnai kovalentiniai ir molekuliniai hidridai sujungiami į vieną grupę, nes kambario temperatūros sąlygomis jie yra dujos. Tai mažo terminio patvarumo – endoterminiai junginiai.

Elektrolizuojant rūgščius vandeninius tirpalus ir naudojant metaloidų katodus, elektrodų paviršiuje dažnai susidaro molekuliniai hidridai. Tai nuodingos dujos, greitai suskylančios į vandenilį ir smulkiai dispersinį metalą. Dėl mažo metaloidų molekulinių hidridų terminio patvarumo jų redukcinės savybės labai stiprios. Ore jie intensyviai dega, o tirpdami vandenyje hidrolizuojasi, nors jų tirpumas vandenyje nedidelis.

Fosfinai gaunami baltajam fosforui disproporcionuojant šarmų tirpale:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2.$$

Trumpuose elementų perioduose hidridų savybės keičiasi: druskiniai → polimeriniai → kovalentiniai (lakūs), o ilguose elementų perioduose: druskiniai → tarpiniai → metaliniai → polimeriniai → kovalentiniai (lakūs) .

Dvigubieji hidridai – dviejų elementų hidridai. Tai $BeH_2\cdot 2BH_3$, $CH_4\cdot SiH_4$ ir t. t.

Prie dvigubųjų hidridų priskiriami ir organiniai hidridai. Lakieji hidridai tarpusavyje sąveikaudami sudaro dvigubuosius hidridus: $BH_3\cdot NH_3$, $NH_3\cdot HCl$. Didelė dalis dvigubųjų hidridų yra kompleksiniai junginiai. Pavyzdžiui, $Li[AlH_4]$ – alanatas, susidarantis eterio tirpale reaguojant LiH ir $(AlH_3)_n$.Vandenyje alanatas intensyviai hidrolizuojasi. Tai vienas stipriausių žinomų hidratorių.

1.6.5.1.2. Oksidai

Oksidais vadinami elementų ir deguonies junginiai (jų bendra formulė E_xO_y), kuriuose tarp elemento ir deguonies yra tiesioginiai ryšiai. Oksidus sudaro beveik visi elementai. Tarp elemento ir deguonies priklausomai nuo jų neigiamojo elektringumo skirtumo gali būti joninis, joninis-kovalentinis arba kovalentinis ryšys. Vandeniniuose tirpaluose oksidai gali būti inertiški ir su vandeniu nereaguoti, bet gali būti bazių (joniniai) ir rūgščių (kovalentiniai) anhidridais. Dažniausiai oksidai skirstomi į tris grupes: bazinius, amfoterinius ir rūgštinius. Technikoje ir chemijos pramonėje susiduriama su plačiau gamtoje paplitusiais elementais ir jų junginiais. Didžiausi kiekiai (masės %) Žemės plutoje yra deguonies (45,5 %), silicio (27,20 %), aliuminio (8,30 %), geležies (6,20 %), kalcio (4,66 %), magnio (2,76 %), natrio (2,27 %), kalio (1,84 %) ir vandenilio (0,15 %). Kitų elementų gamtoje randama mažiau arba jie būna labai išsklaidyti.

Elementų perioduose oksidų savybės kinta nuo bazinių per silpnai bazinius, amfoterinius, silpnai rūgštinius iki stipriai rūgštinių:

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
Labai bazinis	Silpnai bazinis	Amfoterinis	Silpnai rūgštinis	Rūgštinis	Labai rūgštinis	Labai rūgštinis

Labai aktyvių metalų oksidų susidarymo Gibso energija, kJ/mol

Oksidas	Li_2O	Na_2O	K_2O	BeO	MgO	CaO
Susid. ΔG^0, kJ/mol	–562	–379	–322	–578	–569	–604
Hidratac., ΔG^0, kJ/mol	–92,1	–160,3	–198,4	–10,5	–31,8	–61,9

Bazinius oksidus sudaro metalai, kurių jono spindulys didesnis negu 0,06 nm, neigiamasis elektringumas mažesnis negu 1,5, joninis potencialas (jono krūvio Z ir jono spindulio R nm santykis) mažesnis negu 35 nm^{-1}.

Rūgštinius oksidus sudaro elementai, kurių jono spindulys mažesnis negu 0,04 nm, neigiamasis elektringumas didesnis negu 2,0 ir joninis potencialas didesnis negu 90 nm^{-1}.

Tarpinių tarp bazinių ir rūgštinių oksidų savybių turi amfoteriniai oksidai.

Oksidų rūgštines ir bazines savybes kiekybiškai nusako oksidą sudarančio elemento joninio potencialo dydis, t. y. jono paviršiuje sudaryto teigiamo krūvio lauko stiprumas. Teigiamo lauko stiprumas – elementų jonų joninis potencialas – lemia elemento jono ir deguonies sudaryto ryšio patvarumą.

Didėjant elemento okside oksidacijos laipsniui, stiprėja oksidų rūgštinės savybės:

$$\underset{\text{Baziniai}}{MnO} < Mn_2O_3 < \underset{\text{Amfoterinis}}{MnO_2} < \underset{\text{Rūgštiniai}}{MnO_3} < Mn_2O_7.$$

Grupėse didėjant elementų eilės numeriui, didėja jų oksidų bazingumas:

$$BeO < MgO < CaO < SrO < BaO.$$

Grupėse tarp *d* elementų gali būti atvirkščias oksidų savybių kitimo reiškinys.

Apie oksidų rūgštines ir bazines savybes galima spręsti iš jų tarpusavio sąveikos Gibso energijos dydžio. Pavyzdžiui, trečiojo periodo elementų oksidų sąveikos su natrio oksidu Gibso energijos:

$Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2$ $\quad \Delta G^0 = -173{,}1$ kJ/mol;

$Na_2O + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3$ $\quad \Delta G^0 = -194{,}4$ kJ/mol;

$Na_2O + 1/3P_2O_5 \rightarrow 2/3Na_3PO_4$ $\quad \Delta G^0 = -387$ kJ/mol;

$Na_2O + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$ $\quad \Delta G^0 = -522{,}1$ kJ/mol.

Oksidų eilėje $Al_2O_3 \rightarrow SO_3$ didėjanti jų sąveikos su natrio oksidu Gibso energija rodo jų rūgštinių savybių stiprėjimą. Elementų periode oksidų rūgštiškųjų savybių stiprėjimą rodo ir jų terminio patvarumo ir lydymosi temperatūros mažėjimas:

Oksidas	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Susid. ΔG^0, kJ/mol	–379	–569	–1582	–857	–1349	–369	+399
Lyd. t-ra, °C	920	2825	2042	1610	420	16,8	–91

Magnio, aliuminio ir silicio oksidų didelę lydymosi temperatūrą galima paaiškinti jų polimerine struktūra. Tai rodo ir mažos tų elementų oksidų hidratacijos energijos:

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$ $\quad \Delta G^0 = -160{,}3$ kJ/mol;

$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ $\quad \Delta G^0 = -31{,}8$ kJ/mol;

$\frac{1}{3} Al_2O_3 + H_2O \rightarrow \frac{2}{3} Al(OH)_3$ $\quad \Delta G^0 = -6{,}7$ kJ/mol;

$SiO_2 + H_20 \rightarrow H_2SiO_3$ $\quad \Delta G^0 = +75{,}5$ kJ/mol;

$\frac{1}{3} P_2O_5 + H_2O \rightarrow \frac{2}{3} H_3PO_4$ $\quad \Delta G^0 = -74{,}7$ kJ/mol;

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ $\quad \Delta G^0 = -84{,}7$ kJ/mol;

$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HClO_4$ $\quad \Delta G^0 = -331$kJ/mol.

Didelio jono spindulio ir mažo krūvio (šarminių ir šarminių žemių metalų) katijonai savo paviršiuje turi silpnus teigiamus laukus ir su deguonies ato-

mais sudaro silpnus cheminius ryšius. Tokius ryšius lengvai suardo vandens polinės molekulės:

$$E^{2+}\,O^{2-} + HOH \rightarrow E(OH)_2.$$

Didesnio joninio potencialo elementai su deguonimi sudaro patvarius (kovalentinius) ryšius. Tokių ryšių vandens polinės molekulės nutraukti nesugeba:

$$E^{6+}\,O_3^{2-} + HOH \rightarrow H_2EO_4.$$

Pirmuoju atveju susidaro bazės, o antruoju – rūgštys.

Oksidų savybes lemia ne tik sudėtis, bet ir jų struktūra. Oksidai dažniausiai būna molekulinės, grandininės ir sluoksninės struktūros. Daugelį oksidų randame gamtoje mineralų pavidalu. Tai kvarcas SiO_2, korundas Al_2O_3, hematitas Fe_2O_3, magnetitas $FeO{\cdot}Fe_2O_3$, piroliuzitas MnO_2, cinkitas ZnO, periklazas MgO, kupritas Cu_2O, rutilas TiO_2, bedeleitas ZrO_2, kasiteritas SnO_2, hausmanitas $MnO{\cdot}Mn_2O_3$, braunitas Mn_2O_3, valentinitas Sb_2O_3, aršenikas As_2O_3, monteponitas CdO, melakonitas CuO, limonitas $Fe_2O_3{\cdot}nH_2O$ ir kt. Anglies(IV) oksidas CO_2 ore sudaro 0,03 % koncentraciją, o vanduo (vandenilio oksidas) užima apie 3/4 Žemės paviršiaus.

Oksidus, kurių gamtoje nėra, gauna tokiais būdais:

1. Deguonimi veikiant elementų miltelius, gaunami Sc_2O_3, Cr_2O_3, FeO, CO_2 oksidai. Su deguonimi tiesiogiai nereaguoja azotas, halogenai, taurieji metalai ir kilniosios dujos.
2. Dehidratuojant rūgštis arba bazes;
   a) termiškai apdorojant ortofosfato rūgštį H_3PO_4, ortoarsenato rūgštį H_3AsO_4, heksahidroksoantimonato $H[Sb(OH)_6]$ rūgštį, gesintas kalkes $Ca(OH)_2$;
   b) iš rūgščių vandenį atimant higroskopinėmis medžiagomis:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 2Cl_2O_7 + (HPO_3)_4,$$

$$HCOOH + H_2SO_{4konc} \rightarrow CO + H_2SO_4{\cdot}H_2O.$$

3. Termiškai skaidant karbonatus, nitratus arba oksalatus:

$$CaCO_3 \xrightarrow{850\,^{\circ}C} CaO + CO_2,\quad Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaO + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2,$$

$$CaC_2O_4 \rightarrow CaO + CO_2 + CO.$$

4. Oksiduojant žemesnio oksidacijos laipsnio oksidą:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3.$$

5. Redukuojant aukštesnio oksidacijos laipsnio oksidą:

$$3V_2O_5 + 4V \rightarrow 5V_2O_3, \quad 3TiO_2 + Ti \rightarrow 2Ti_2O_3.$$

6. Deginant metalų sulfidus:

$$PbS + \tfrac{3}{2} O_2 \rightarrow PbO + SO_2.$$

Elementų oksidų bazinės ir rūgštinės savybės pasireiškia cheminėse reakcijose jiems reaguojant su rūgštimis arba rūgštiniais oksidais, taip pat su bazėmis arba baziniais oksidais.

Tarpusavyje lyginant įvairių cheminių sudėčių oksidų susidarymo Gibso energijas, tikslinga jas išreikšti vienodam prijungtų deguonies atomų skaičiui, pavyzdžiui, deguonies atomo pusei, t. y. sudaryto oksido cheminiam ekvivalentui.

Baziniai oksidai. Bazinius oksidus sudaro *s* metalai, lantanoidai, skandžio šeimos metalai, turintys oksidacijos laipsnį, mažesnį negu +3, neigiamą elektringumą, mažesnį negu 1,5, o jono spindulį didesnį negu 0,06 nm. Baziniai oksidai gaunami dehidratuojant (šarminių metalų hidroksidai sublimuoja neskildami) jų bazes, termiškai skaidant jų karbonatus arba nitratus:

$$2LiOH \xrightarrow{t} Li_2O + H_2O, \quad MgCO_3 \xrightarrow{t} MgO + CO_2,$$

$$Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{t} BaO + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2.$$

Baziniuose oksiduose ryšio joniškumo laipsnis paprastai būna didesnis kaip 50 %. Šarminių ir šarminių žemių metalų oksiduose ryšio joniškumo laipsnis viršija 85 %. Tokie oksidai lydosi aukštoje temperatūroje, gerai tirpsta vandenyje ir sudaro tirpius hidroksidus – šarmus. *s* metalų oksiduose yra aktyvių O^{2-} anijonų, vandeniniuose tirpaluose sąveikaujančių su vandens H^+ jonais:

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2HO^-.$$

Baziniai oksidai yra bazių anhidridai. Išskyrus šarminių ir šarminių žemių metalų oksidus (CaO, SrO ir BaO), kitų metalų baziniai oksidai vandenyje netirpsta. Tačiau jie tirpsta rūgštyse:

$$MgO + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2O.$$

Apie oksidų bazines savybes galima spręsti iš jų hidratacijos Gibso energijos dydžio, pavyzdžiui, šarminių žemių metalų oksidų hidratacijos energijos:

Oksidas	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Hidratacijos ΔG^0, kJ/mol	–10,5	–31,8	–61,9	–59,8	–64,0

Hidratacijos Gibso energijos rodo, kad iš antrosios grupės metalų oksidų pirmieji du (BeO ir MgO) sudaro silpnas bazes, o kiti intensyviai hidratuojasi.

Todėl kalcis, stroncis ir baris pagrįstai laikomi šarminių žemių metalais. Sunkiai hidratuojasi ir aliuminio šeimos metalų oksidai:

Oksidas	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Hidratacijos ΔG^0, kJ/mol	-	+6,7	+14,20	–23,45

Bazinių oksidų sąveikos su rūgštiniais oksidais Gibso energijos dydis gali būti jų bazinių savybių kiekybinis matas. Pavyzdžiui, norint nustatyti ZnO ir CdO bazines savybes, galima palyginti jų ir SO_3 reakcijų Gibso energijų dydžius:

$$ZnO + SO_3 \rightarrow ZnSO_4 \qquad \Delta G^0 = -175{,}5 \text{ kJ/mol},$$

$$CdO + SO_3 \rightarrow CdSO_4 \qquad \Delta G^0 = -217{,}7 \text{ kJ/mol}.$$

Kadmio oksido ir sieros(VI) oksido sąveikos Gibso energija yra didesnė negu tokia cinko oksido sąveikos energija; tai rodo, kad kadmio oksido bazinės savybės yra stipresnės.

Apie metalų sudaromų oksidų bazines savybes galima spręsti iš metalo joninio potencialo (jono krūvio *Z* ir jono spindulio *R* santykio) dydžio.

Berilio elemento didelis joninis potencialas (J = 2/0,031 = 64,5) rodo, kad jis turi amfoterinių savybių. Tokių savybių neturi magnis, bet jo bazinės savybės labai silpnos. Visų šarminių metalų ir kalcio pogrupio metalų oksidai yra baziniai.

s elementų katijonai gali labai poliarizuoti kitų jonų elektronų debesis. Patys *s* metalų katijonai poliarizuojasi silpnai. Todėl kartais jie vadinami „kietaisiais" katijonais. *d* metalų katijonai patys lengvai poliarizuojasi, o kitus jonus veikia silpnai. Tokie katijonai vadinami „minkštaisiais". *d* metalų katijonams būdinga sudaryti kompleksinius jonus.

Šarminių ir šarminių žemių metalų oksidai vandenyje hidratuodamiesi sudaro metalų katijonus ir HO^- anijonus. Tarp jų yra joninis ryšys.

Vandens molekulės tetraedre dviejose viršūnėse yra du vandenilio atomai, o kitose dviejose – dvi elektronų poros. Susidarant HO^- jonui, vanduo praranda vieną vandenilio atomą ir vandens tetraedras turi tris neprisotintas viršūnes. Turėdamas neprisotintų elektronų porų, hidroksido jonas gali sudaryti tiltelinius ryšius tarp metalų atomų, pavyzdžiui, susidaro geležies koloidinės nuosėdos:

$$\underset{pH=0}{[Fe(OH_2)_6]^{3+}} \rightarrow \underset{pH=2}{[Fe(OH_2)_5OH]^{2+}} \rightarrow \underset{pH=3}{[(OH_2)_4\,Fe(OH)_2\,Fe(OH_2)_4]^{4+}}.$$

Kompleksiniame jone geležies atomai tarp savęs yra sujungti tilteliniu ryšiu. Reikia pažymėti, kad daugelis metalų sudaro tik hidratuotus oksidus. Jų kristalų gardelėse hidroksidų jonų nėra. Taip yra ir su geležies(III) hidroksidu.

Bazinio oksido savybes lemia ne tik metalo vieta periodinėje elementų sistemoje, bet ir jo oksidacijos laipsnis, nulemiantis jo poliarizacinę gebą. Didė-

jant metalo jono oksidacijos laipsniui, iš jo išsilaisvina elektronai, branduolio krūvis tenka mažesniam elektronų skaičiui ir todėl katijonas susitraukia. Didėjant katijono oksidacijos laipsniui, padidėja jo teigiamas krūvis ir sumažėja jono spindulys, kartu padidėja jo joninis potencialas ir sustiprėja rūgštinės savybės. Pavyzdžiui, švino(II) oksidas PbO yra bazinis, o švino(IV) oksidas PbO_2 turi amfoterinių savybių. Švino(II) jonizacijos potencialas $J = 2/0,132 = 15,15$; švino(IV) joninis potencialas $J = 4/0,084 = 47,6$. Kartu oksidacijos laipsnio didėjimas ir jono spindulio mažėjimas sudaro sąlygas šuoliškai didėti joniniam potencialui (jono paviršiuje teigiamam krūviui), stiprėti rūgštinėms savybėms.

Peroksidai, superoksidai ir ozonidai. Deguonies atmosferoje ir ore degdami šarminiai metalai sudaro oksidus (ličio), peroksidus (natrio), superoksidus (kalio, rubidžio ir cezio) ir ozonidus (rubidžio ir cezio):

$$2Li + ½O_2 \rightarrow Li_2O, \qquad 2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2,$$

$$K + O_2 \rightarrow KO_2, \qquad Rb + O_3 \rightarrow RbO_3.$$

Labai aktyvių metalų oksidų, peroksidų, superoksidų ir ozonidų susidarymo Gibso energijos, kJ/mol:

Junginys	M_2O	M_2O_2	MO_2	MO_3
Ličio	–560,9	–565,1	–468,8	–301,4
Natrio	–569,3	-	-	-
Magnio	–569,3	-	–548,4	-
Kalcio	–604	-	–586	-

Vandeniniuose tirpaluose jie tirpsta ir sudaro pusiausvyras:

$$Li_2O + HOH \leftrightarrow 2LiOH \leftrightarrow 2Li^+ + 2HO^-,$$

$$Na_2O_2 + 2HOH \leftrightarrow 2Na^+ + H_2O_2 + 2HO^-,$$

$$2KO_2 + 2HOH \leftrightarrow 2K^+ + 2HO^- + H_2O_2 + O_2.$$

Chemiškai labai aktyvūs šarminiai metalai tiesiog prisijungia (atimdami elektronus iš molekulinio deguonies arba ozono) deguonies arba ozono molekules: susidaro O_2^{2-}, O_2^- ir O_3^- jonai.

Šarminių metalų peroksidai, superoksidai ir ozonidai yra labai stiprūs oksidatoriai. Tam tikslui jie chemijoje ir naudojami. Natrio peroksidas dažnai panaudojamas orui gryninti:

$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + ½O_2.$$

Peroksojunginiai. Tai neorganinės rūgštys arba druskos, savo sudėtyje turinčios -O-O- grupę, pavyzdžiui: peroksomonosulfato rūgštis H_2SO_5 ir peroksodisulfato rūgštis $H_2S_2O_8$.

Amonio perosomonosulfatas naudojamas kaip stiprus oksidatorius, oksiduojantis anglį iki CO_2; Mn^{2+} iki MnO_4^-; Ce^{3+} iki Ce^{4+} ir t. t.

Peroksojunginių yra dviejų tipų. Vieni jų peroksogrupes turi savo struktūroje, o kiti būna prijungę molekulinį vandenilio peroksidą, pavyzdžiui, $NaBO_2 \cdot H_2O_2$.

Vandenilio peroksidas gaunamas elektrolizuojant šaltą sulfato rūgštį, naudojant platinos elektrodus ir didelio tankio srovę, o paskui hidrolizuojant gautą peroksodisulfato rūgštį:

$$H_2S_2O_8 + HOH \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4, \text{ o po to } H_2SO_5 + HOH \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4.$$

Vandenilio peroksidas dar gaunamas taip:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2O_2 + BaSO_4.$$

Vandenilio peroksido 30 % koncentracijos tirpalas vadinamas perhidroliu ir naudojamas balinimo ir oksidacijos operacijose. Tai stiprus oksidatorius, ypač rūgštinėje terpėje:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}77 \text{ V},$$

$$HO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow 3HO^- \qquad E^0 = 0{,}87 \text{ V}.$$

Hidroksidai yra viena iš pagrindinių neorganinių junginių klasių. Jie kartais vadinami oksidų hidratais. Tačiau tikruose hidroksiduose vandens molekulių nėra, o prie elementų atomų yra prisijungusios HO^- grupės. Hidroksidus sudaro beveik visi elementai. Žinomi hidroksidų gamtiniai mineralai: brusitas $Mg(OH)_2$, hidrargilitas $Al(OH)_3$, hetitas $HFeO_2$, manganitas MnOOH ir kt.

Vandeniniuose tirpaluose hidroksidai priklausomai nuo sąlygų gali daugiau ar mažiau disocijuoti į HO^- jonus (bazės); žinomi ir amfoteriniai hidroksidai ($Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ ir kt.).

NaOH	$Ca(OH)_2$	$Al(OH)_3$
labai stipri bazė	silpna bazė	amfoterinis

Mažo oksidacijos laipsnio elemento hidroksidas turi bazinių savybių. Didėjant elemento oksidacijos laipsniui (didėja jo joninis potencialas), jo sudarytos bazės bazinės savybės silpnėja.

Kuo stipresnė bazė, tuo geriau ji tirpsta vandenyje. Bazių stiprumą galima įvertinti pagal jų tirpimo vandenyje Gibso energiją (ΔG^0, kJ/mol).

Hidroksidų terminis patvarumas priklauso nuo daugelio veiksnių. Šarminių metalų hidroksidai verda neskildami (išskyrus LiOH), o AgOH skyla net kambario temperatūroje. Šarminių žemių metalų hidroksidų terminis patvarumas didėja, stiprėjant jų baziškumui. Šarminiai ir šarminių žemių metalai sudaro kubinės singonijos hidroksidų kristalus. Silpnesnės bazės sudaro sluoksniuo-

tas polimerines struktūras (LiOH, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$ ir t. t.). Baziniai ir polimeriniai hidroksidai yra kietos medžiagos.

Hidroksidai, turintys stiprių bazių savybių, gerai tirpsta vandenyje. Silpnų bazių ir amfoterinių savybių hidroksidai vandenyje beveik netirpsta. Šarminių savybių turintys hidroksidai gaunami jų oksidus tirpinant vandenyje. Silpnų bazinių ir amfoterinių savybių hidroksidai gaunami, iš druskų išstumiant juos šarmais:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Kai kurie hidroksidai (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$) naudojami chemijos pramonėje dideliais kiekiais.

Rūgštiniai oksidai. Nemetalų ir aukščiausio oksidacijos laipsnio (+5 ir daugiau) metalų kovalentiniai oksidai turi rūgštinių savybių ir, tirpdami vandenyje, sudaro atitinkamas rūgštis. Tokie oksidai vadinami rūgščių anhidridais. Dėl didelio neigiamojo elektringumo (X=3,44) elementų oksiduose susidaro neigiamas jonas O^{2-}. Tik OF_2 okside deguonies oksidacijos laipsnis yra teigiamas +2.

Rūgštiniai oksidai gaunami šiais būdais:

a) tiesiogiai sintetinami iš elementų:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad \Delta G^0 = -300 \text{ kJ/mol};$$

b) dehidratuojant rūgštis higroskopiškomis medžiagomis:

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 2N_2O_5 + (HPO_3)_4,$$

$$HCOOH + H_2SO_{4konc} \rightarrow CO + H_2SO_4 \cdot H_2O;$$

c) išstumiant iš druskų nepatvarias rūgštis:

$$2NaHSO_3 + H_2SO_{4konc} \rightarrow 2SO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O;$$

d) oksiduojant žemesnio oksidacijos laipsnio oksidą:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3;$$

e) redukuojant aukštesnio oksidacijos laipsnio oksidą:

$$2CrO_3 + 3H_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O;$$

f) hidrolizuojant vadinamuosius rūgštinius halogenidus (nemetalų halogenidus):

$$SiCl_4 + 4HOH \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl.$$

Kai kurie vandenyje netirpstantys metalų rūgštiniai oksidai gerai tirpsta šarmuose:

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O \rightarrow 2K[Sb(OH)_6].$$

Rūgštinių oksidų rūgštines savybes kiekybiškai galima įvertinti pagal jų reakcijas su šarmais:

$$Mn_2O_7 + 2HO^- \rightarrow 2MnO_4^- + 2H_2O \qquad \Delta G^0 = -280{,}5 \text{ kJ/mol},$$

$$Re_2O_7 + 2HO^- \rightarrow 2ReO_4^- + 2H_2O \qquad \Delta G^0 = -251{,}2 \text{ kJ/mol}.$$

Rūgštinių oksidų reakcijų su šarmais Gibso energijų mažėjimas rodo, kad, grupėse didėjant elemento eilės numeriui, stiprėja jo sudaryto oksido baziškumas ir silpnėja rūgštingumas.

Vandenyje rūgštiniai oksidai sudaro atitinkamas oksorūgštis, o baziniuose tirpaluose – druskas. Sudarytų junginių fizikinės savybės priklauso nuo tarpatominio ryšio stiprumo, sudarytų molekulių poliškumo, tarpmolekulinės sąveikos stiprumo, atomų išsidėstymo gardelėse būdo ir sudarytų ryšių skaičiaus. Pavyzdžiui, susidarant tetraedriniams jonams SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- tetraedruose didėja centrinio atomo krūvis (nuo +4 iki +7) ir atsiradusiuose oksoanijonuose stiprėja cheminiai ryšiai, tačiau mažėja E–O ryšio poliškumas (mažėja elementų ir deguonies neigiamojo elektringumo skirtumas), o kartu ir tarpmolekulinė sąveika. Staigų silikatinių, fosfatinių, sulfatinių ir chloratinių junginių lydymosi temperatūrų mažėjimą, be šių paminėtų priežasčių, galima paaiškinti ir tuo, kad, didėjant elementų eilės numeriui, mažėja tarpgardelinių ryšių skaičius. Silikato tetraedrai tarp savęs jungiasi siloksaniniu -Si-O-Si- ryšiu keturiose viršūnėse (oksidas lydosi 1690 °C temperatūroje), fosfato tetraedrai tarpusavyje jungiasi trimis viršūnėmis (oksidas lydosi 422 °C temperatūroje), sulfato – dviejomis (lydosi 16,85 °C temperatūroje) o Cl_2O_7 oksidas yra dimeras ir lydosi –91 °C temperatūroje. Todėl norint suprasti junginių savybes, būtina išsiaiškinti jų tarpatominius ryšius ir sudarytų struktūrų ypatumus.

Elementų perioduose, didėjant elementų eilės numeriui, mažėja jų atomų ir jonų spindulys, panašios sudėties junginiuose didėja elementų jonų krūvis (didėja joninis potencialas $J = Z/R$) ir sudarytų oksorūgščių stiprumas:

$$H_4SiO_4 < H_3PO_4 < H_3AsO_4 < H_3SbO_4.$$

Elementų grupėse, didėjant jų eilės numeriui, didėja jonų spinduliai ir mažėja sudarytų oksorūgščių rūgštingumas. Oksoanijone didėjant centrinio atomo oksidacijos laipsniui, stiprėja sudarytų rūgščių rūgštinės savybės:

$$HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4.$$

Didėjant chloro jonų krūviui, jie labiau nuo savęs stumia vandenilio jonus ir molekulei padeda disocijuoti.

Nedeguoninių rūgščių stiprumą galima paaiškinti tarp vandenilio ir elemento atomo susidariusio cheminio ryšio ilgiu ir jo patvarumu. Nedeguoninėse rūgštyse, tarpatominiam ryšiui ilgėjant, jis silpnėja ir lengviau suyra. Rūgštinių savybių turinčiuose vandenilio halogeniduose ir chalkogeniduose, didėjant elemento eilės numeriui, tarpatominis cheminis ryšys ilgėja, todėl stiprėja vandenilinių junginių rūgštinės savybės:

$$HF < H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te.$$

Daugiausia rūgštinių savybių turi HJ ir H_2Te rūgštys, o mažiausia – H_2O ir HF.

Nemetalų ir metaloidų aukščiausio oksidacijos laipsnio oksidai turi rūgštinių savybių, o metaloidų žemesnio oksidacijos laipsnio oksidai ir jų hidratai – amfoterinių savybių.

Boro okside yra nebaigtas pildyti elektronų oktetas, nes boro atomas turi tik $2s^2 2p^1$ valentinius elektronus. Boras turi elektronų konfigūracijos deficitą. Boro oksidas tirpina metalų oksidus ir sudaro atitinkamus boratus:

$$B_2O_3 + CaO \xrightarrow{lyd.} CaB_2O_4.$$

Kitų boratų $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Mg_2Cl_2B_{10}O_{30}$ struktūros yra sudėtingos. Jose boratų anijonai sudaro ciklinius arba grandininius polimerus.

Hidratuodamasis boro oksidas sudaro trigoninę struktūrą. Ortoborato rūgšties dehidratacija vyksta stadijomis:

$$B(OH)_3 \rightarrow HBO_2 \rightarrow B_2O_3.$$

Pagal jonų spindulio dydį šalutinių grupių metalų oksidų rūgštinės savybės (išskyrus chromo ir mangano) turėtų būti silpnos ir jie priskiriami prie amfoterinių oksidų.

Amfoteriniai oksidai. Amfoteriškumas – medžiagų geba priklausomai nuo reakcijoje dalyvaujančio junginio savybių turėti rūgštinių arba bazinių savybių. Ta pati medžiaga su stipria rūgštimi gali būti baze, o su stipriu šarmu – rūgštimi. Pavyzdžiui, aliuminio hidroksidas rūgščiuosiuose tirpaluose, disocijuodamas kaip bazė, su rūgšties liekana sudaro druskas:

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O.$$

Šarmų tirpaluose aliuminio hidroksidas ištirpsta ir sudaro tetrahidroksoaliuminatą:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4].$$

Būdingas amfoterinis junginys yra vanduo, sudarantis vandenilio H^+ ir hidroksido HO^- jonus. Amfoterinių savybių turi Ga(III), Al(III), Zn(II), Cr(III), Sn(II) ir Sn(IV), Pb(IV), Sb(III), Fe(III) ir kitų metalų hidroksidai. Be vandens, būdingas amfoterinis junginys yra galio hidroksidas $Ga(OH)_3$.

Elementų periode, didėjant jų eilės numeriui, sudarytų hidroksidų bazinės savybės pereina į amfoterines:

$$NaOH \quad Mg(OH)_2 \quad Al(OH)_3.$$

Pirmieji du hidroksidai NaOH ir $Mg(OH)_2$ turi mažo joninio potencialo katijonų, silpnai stumia vandenilio atomus ir silpnai traukia deguonies atomus. Vandeniniuose tirpaluose jie skyla, atskelia HO^- ir atlieka bazės vaidmenį. Aliuminio hidrokside katijono krūvis +3 suteikia didesnį joninį potencialą ($J = 3/0{,}05 = 60\ nm^{-1}$), todėl vandeniniuose tirpaluose jis elgiasi dvejopai:

1) rūgščiuosiuose tirpaluose atskelia HO^- jonus: $Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3HO^-$;

2) šarminiuose tirpaluose prisijungia hidroksido jonus:

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-.$$

Artimos *s* ir *d* elektronų energijos ir nedidelis *d* metalų atomų ir jonų spindulių bei neigiamojo elektringumo skirtumas lemia elementų ir jų junginių savybių panašumą. Todėl to paties periodo *d* metalų junginių cheminis aktyvumas yra panašus. Didėjant perioduose *d* elementų eilės numeriui, mažėja jų hidroksidų ir chloridų cheminis aktyvumas:

Hidroksidai	$Cr(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
Susid. ΔG^0, kJ/mol	–590,2	–615,3	–481,4	–460,5	452,1
Chloridai	$CrCl_2$	$MnCl_2$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$
Susid. ΔG^0, kJ/mol	–355,8	–439,5	–301,4	–272,1	–272,1

d metalų neigiamasis elektringumas ir jonų spinduliai savo vertėmis labai artimi amfoteriniams junginiams. Tai tinka ketvirtojo periodo Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ir platinos šeimos metalams, turintiems pasyviųjų metalų grupės savybes.

1.6.5.1.3. Halogenidai

Halogenidai – elementų junginiai su halogenų atomais arba vandenilio halogenidų druskos. Vandenilio halogenidai yra aštraus kvapo, nuodingos (išskyrus angliavandenilius) dujos. Ištirpusios vandenyje, jos sudaro rūgščiuosius tirpalus.

Elementų ir halogenų binariniai junginiai yra labai įvairios stechiometrijos, struktūros ir savybių. Elementų savybių įvairovė nulemia ir jų binarinių halogenidų savybių įvairovę. Daugeliu savybių fluoridai panašesni į oksidus negu į chlori-

dus, o sulfidų savybės yra panašesnės į chloridų savybes negu į oksidų. Šių junginių panašumo priežastis yra jų jonų spindulių dydžiai: deguonies jono – 0,14 nm, fluorido – 0,136 nm, sulfido – 0,184 nm ir chlorido – 0,181 nm.

Fluoro gamtoje randama fluorito CaF_2, fluoro apatito $Ca_5(PO_4)_3F$, ambligonito $LiAlPO_4F$, kriolito $Na_3[AlF_6]$ mineraluose. Chloro gamtinių mineralų yra labai daug: halitas NaCl, silvinas KCl, silvinitas $NaCl{\cdot}KCl$, bišofitas $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, karnalitas $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$, kainitas $KCl{\cdot}MgSO_4{\cdot}3H_2O$ ir t. t. Pagrindinis bromo mineralas yra bromo karnalitas $KBr{\cdot}MgBr_2{\cdot}6H_2O$, o jodo – natrio jodatas $NaJO_3$.

Joniniai halogenidai. Trūkstamas chloridų ir fluoridų kiekis gaunamas metalų bazinius oksidus, hidroksidus arba karbonatus veikiant druskos rūgšties HCl arba vandenilio fluorido HF tirpalais:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2O,$$

$$BaCO_3 + 2HF \rightarrow BaF_2 + CO_2 + H_2O.$$

Elementų fluoridai, išskyrus šarminių metalų, amonio ir sidabro AgF, vandenyje netirpsta. Chloridai, išskyrus sidabro(I) AgCl, vario(I), gyvsidabrio(I) ir talio(III) chloridus, vandenyje netirpsta. Elementų fluoridus dėl jų menko tirpumo vandenyje gauti yra lengviau negu chloridus: pakanka metalų druskų vandeninius tirpalus paveikti vandenilio fluoridu HF, amonio fluoridu arba šarminių metalų fluoridais ir gautas metalų fluorido nuosėdas nufiltruoti.

Joninius-druskinius halogenidus sudaro labai aktyvūs *s* metalai. Tarp halogeno ir *s* metalo paprastai susidaro didelės poliarizacijos joninis ryšys. Todėl sudarytos druskos lydosi aukštoje temperatūroje, yra kietos, gerai tirpsta vandenyje ir jame nesihidrolizuoja. Druskų vandeniniai tirpalai yra neutralūs.

Šarminių metalų halogenidai (išskyrus LiF) gerai tirpsta vandenyje, o žemės šarminių metalų halogenidai vandenyje tirpsta gerai, kai juos sudaro stiprios rūgštys.

Fluoridų ir chloridų tirpimo vandenyje Gibso energijos (ΔG^0, kJ/mol):

Elementas	Li	Na	K	Be	Mg	Ca
Fluoridų ΔG^0, kJ/mol	–588	–547	–539	–987	–1071	–1176
Chloridų ΔG^0, kJ/mol	–217	–384	–409	–446	–592	–749

Neorganinių junginių tirpumą lemia jų kristalų gardelių energija ir ištirpusių jonų hidratacijos energija. Kuo silpnesni sudarytų junginių kristalai (mažesnė jų kristalinių gardelių energija) ir kuo daugiau išsiskiria energijos hidratuojantis (didesnė jonų hidratacijos energija) ištirpusiems jonams, tuo geriau druskos tirpsta vandenyje.

Šarminių žemių metalų druskų tirpumo vandenyje mažėjimas, palyginti su šarminių metalų analoginių druskų tirpumu, paaiškinamas nemažu pirmųjų kristalų gardelių energijų padidėjimu.

Šarminių ir šarminių žemių metalų fluoridai ir chloridai yra kietos joninio ryšio kristalinės medžiagos. Vandenyje gerai tirpsta chloridai ir natrio, kalio, rubidžio ir cezio fluoridai.

Kitų aktyvių metalų halogenidai. Aktyviais, nors ir netokiais aktyviais kaip *s* metalai, laikomi aliuminio, skandžio, titano, vanadžio ir lantanoidų šeimų metalai, turintys didesnius jonizacijos potencialus, mažesnį katijono spindulį, didesnį tankį, aukštesnę lydymosi temperatūrą ir t. t. Jie yra mažiau chemiškai aktyvūs negu šarminiai ir šarminių žemių metalai.

Šarminių ir šarminių žemių metalų junginių savybių nagrinėjimas parodė, kad kalio, rubidžio ir cezio, taip pat kalcio, stroncio ir bario jonų spinduliai, o kartu ir jų sudarytų junginių savybės labai artimos. Artimos ir jų chloridų, bromidų ir jodidų savybės. Todėl, aiškindami elementų junginių savybes, daugiau dėmesio skirsime tiems junginiams, su kuriais technikoje ir chemijos praktikoje susiduriama dažniau, tai yra elementų fluoridams ir chloridams.

Šarminių ir šarminių žemių metalų oksidacijos laipsnis junginiuose yra pastovus, o kitų aktyviųjų metalų – kintamas. Aktyviųjų metalų valentiniame elektronų sluoksnyje, be ns^2 elektronų, dar yra vienas arba du p arba d elektronai. Jie dažnai sudaro kintamo oksidacijos laipsnio junginius. Metalų valentinio elektronų sluoksnio pokytis labai atsiliepia metalų ir jų sudarytų junginių savybėms. Todėl aktyviųjų metalų junginių savybės iš esmės skiriasi nuo s metalų atitinkamų junginių savybių. Aktyvūs p ir d metalai sudaro polimerinės struktūros termiškai patvarius oksidus, jų hidroksidai silpnai tirpsta vandenyje, druskos hidrolizuojasi. Dažnai reikia vertinti aktyviųjų metalų atskirų oksidacijos laipsnių junginių savybes. Pavyzdžiui, aliuminio šeimos metalai sudaro junginius, kuriuose jų oksidacijos laipsnis būna +3, +2 ir +1. Talio patvaraus +1 oksidacijos laipsnio junginiai yra termodinamiškai patvaresni negu jo +3 oksidacijos laipsnio junginiai. Patvarus aliuminio oksidacijos laipsnis yra +3. Jo monohalogenidai egzistuoja tik dujų fazės ir greitai disproporcionuoja. Talio monohalogenidai patvaresni negu trihalogenidai.Tai baltos spalvos arba geltoni, jautrūs šviesai kristaliniai junginiai.

Galio ir indžio monohalogenidai yra nepatvarūs dujiniai junginiai.

Aliuminio trifluoridas AlF_3 gaunamas 700 °C temperatūroje veikiant aliuminio(III) oksidą HF dujomis. Kiti trihalogenidai gaminami tiesiogiai sintetinant iš elementų. Superfosfato gamyboje susidaręs HF absorbuojamas aliuminio hidroksidu:

$$Al(OH)_3 + 3HF + \tfrac{1}{2}H_2O \rightarrow AlF_3 \cdot 3{,}5H_2O.$$

Aliuminio trifluoridas AlF_3 ir aliuminio trichloridas $AlCl_3$ lydosi atitinkamai 1290 °C ir 192,4 °C temperatūroje, sudaro tarpmolekuliniais vandeniliniais ryšiais susijusius dimerus Al_2X_6; iš jų vandenyje AlF_3 tirpsta blogai, o Al_2Cl_6 hidrolizuojasi. Aliuminio halogenidai su šarminių metalų halogenidais sudaro kompleksinius halogenidus:

$$AlF_3 + 3NaF \rightarrow Na_3[AlF_6], \qquad AlCl_3 + NaCl \rightarrow Na[AlCl_4].$$

Natrio heksafluoroaliuminatas(III) $Na_3[AlF_6]$ randamas gamtoje mineralo kriolito pavidalu.

Galio, indžio ir talio trihalogenidai gerai tirpsta vandenyje, sudaro dimerus ir hidrolizuojasi. Tik $TlCl_3$ tirpsta menkai ir beveik nesihidrolizuoja.

Skandžio šeimos metalams (skandžiui, itriui, lantanui ir aktiniui) būdingas oksidacijos laipsnis +3. Jie sudaro MX_3 sudėties halogenidus, savo savybėmis labai panašius į aliuminio šeimos metalų +3 oksidacijos laipsnio halogenidus.

Skandžio ir jo šeimos elementų ir jų junginių savybės yra panašios į aliuminio ir jo junginių savybes. Tačiau skandžio Sc^{3+} bazines savybes lemia didesnis jono spindulys 0,068 nm ir mažesnis joninis potencialas $J = 44{,}1 nm^{-1}$. Skandžio oksidas ir hidroksidas yra baziniai, nors labai koncentruotuose šarmų tirpaluose ir sudaro hidroksoskandatus(III).

Aktyviųjų metalų, ypač aukščiausio oksidacijos laipsnio, oksidai ir jų hidratai yra rūgštiniai. Jų halogenidai gaunami halogenidinant metalus

$$V + 2Cl_2 \rightarrow VCl_4$$

arba jų oksidus

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \xrightarrow{t} TiCl_4 + 2CO.$$

Anglies miltelių dedama deguoniui sujungti.

Fluoras elementus paprastai oksiduoja iki jų aukščiausio oksidacijos laipsnio, nes jo redokso normalinis potencialas $E^0 = +2{,}87$ V. Kai kurių elementų chloras oksiduoti iki jų aukščiausio oksidacijos laipsnio nepajėgia (chloro redokso potencialas $E^0 = +1{,}36$ V):

$$S + 3F_2 \rightarrow SF_6, \qquad S + 2Cl_2 \rightarrow SCl_4.$$

Skandžio trifluoridas ScF_3 vandenyje beveik netirpsta, lydosi 1450 °C temperatūroje. Itrio ir lantano fluoridai lydosi aukštoje temperatūroje (atitinkamai 1500 ir 1550 °C), netirpsta vandenyje. Kiti skandžio šeimos halogenidai (chloridai, bromidai ir jodidai) higroskopiški, gerai tirpsta vandenyje, hidrolizuojasi ir sudaro oksihalogenidus, pavyzdžiui, skandžio oksochloridą ScOCl.

Titano ir jo junginių savybės panašios į alavo (+4) junginių savybes. Titanas ir jo šeimos elementai (titanas, cirkonis, hafnis ir kurčiatovis) sudaro jun-

ginius, kuriuose šių metalų oksidacijos laipsnis +2, +3 ir +4, nors patvariausias šių elementų oksidacijos laipsnis junginiuose yra +4. Titanas sudaro patvaresnius +2 ir +3 oksidacijos laipsnių oksidus ir halogenidus. Žemesnio oksidacijos laipsnio titano halogenidai gaunami tirpinant jų atitinkamus oksidus vandenilio halogeniduose arba redukuojant +4 oksidacijos laipsnio halogenidus titano milteliais, vandeniliu arba šarminiais metalais.

Titano šeimos metalų MX_4 sudėties halogenidai yra bespalvės kietos medžiagos. Tik $TiCl_4$ yra lakus, ore rūkstantis, vandenyje besihidrolizuojantis skystis. Jis turi molekulinę struktūrą.

Hidrolizuojantis $TiCl_4$, pradžioje prisijungia papildomos dvi vandens molekulės, o paskui iš oktaedrinio komplekso vandens hidroksido jonai išstumia Cl^- jonus. Iš $[TiCl_4(OH_2)_2]$ komplekso susidaro $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]$ kompleksas ir su kitu tokiu kompleksu jungdamasis per HO^- jonus sudaro dimerus ir polimerus. Ypač patvarus yra heksafuorotitanato(IV) kompleksas:

$$TiF_4 + 2KF \rightarrow K_2[TiF_6].$$

Grupėje didėjant elemento eilės numeriui, didėja halogenidų lydymosi temperatūra, jų tankis ir mažėja cheminis aktyvumas.

Vanadžio šeimos elementų (vanadžio, niobio ir tantalo) junginių (ypač aukščiausio oksidacijos laipsnio) savybės labai panašios į fosforo junginių savybes.

Aktyviųjų metalų fluoridų ir chloridų savybes lemia tarpatominio ryšio pobūdis, junginį sudarančio elemento joninis potencialas, jų neigiamųjų elektringumų skirtumas. Mažo oksidacijos laipsnio elementų (+1 ir +2) halogenidai yra joniniai ir sudaro kietas druskas. Daugelio aktyviųjų metalų +3 oksidacijos laipsnio fluoridai ir chloridai taip pat yra kietos druskos. Kadangi tokio oksidacijos laipsnio metalų hidroksidai turi amfoterinių savybių, jų chloridai vandenyje dažniausiai hidrolizuojasi, o fluoridai sunkiai tirpsta. Titano(III) chloridas yra violetinės spalvos, lengvai hidrolizuojasi ir oksiduojasi oro deguonimi. Titano(II) chloridas yra rudos spalvos, intensyviai oksiduojasi oro deguonimi ir vandeniu:

$$TiCl_2 + H_2O \rightarrow Ti(OH)Cl_2 + ½H_2.$$

Vanadžio(IV) chloridas yra rudos spalvos ore rūkstantis skystis (verda esant 154 °C). Verdant skystį, atskyla chloras ir susidaro violetinės spalvos VCl_3 sudėties chloridas, kuris 450 °C temperatūroje tampa žalios spalvos VCl_2 druska. Vanadžio(IV) chloridą druskos rūgšties tirpale redukuojant cinko milteliais, tirpalo spalva nuosekliai keičiasi ir susidaro violetiniai VCl_3, o paskui žali VCl_2 junginiai. Titano(IV) ir vanadžio(IV) chloridai yra skysti. Jų žemesniųjų oksidacijos laipsnių fluoridai ir chloridai turi joninių druskų pobūdį.

Vanadžio miltelius fluorinant, gaunamas baltos spalvos VF_5 klampus skystis (lydymosi temperatūra 19,5 °C). Kambario temperatūroje veikiant VCl_4 vandenilio fluoridu, gaunamas rudos spalvos VF_4. Veikiant VCl_3 vandenilio fluoridu 600 °C temperatūroje arba kaitinant VF_4 aukštesnėje kaip 325 °C temperatūroje, gaunamas kietas žalios spalvos VF_3. Žalios spalvos VCl_2, apdorotas 600 °C temperatūroje vandenilio fluoridu, sudaro šviesiai žalsvą VF_2.

Šalutinių grupių pirmojo elemento ir jo junginių savybės yra panašios į pagrindinių grupių antrojo elemento ir jo junginių savybes. Dėl to Zn, Sc, Ti, V, Cr ir Mn junginių savybės yra panašios į Mg, Al, Si, P, S ir Cl junginių savybes. Skiriasi tų junginių susidarymo Gibso energija ir cheminis aktyvumas.

Halogenidas	$CrCl_2$	$MnCl_2$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	KCl
Susidarymo ΔG^0, kJ/mol	–355,8	–439,5	–301,4	–272,1	–272,1	–409

Halogenidas	RbCl	CsCl	CuCl	AgCl	AuCl
Susidarymo ΔG^0, kJ/mol	–405,2	–406,9	–117,6	–109,7	–17,6

Niobio ir tantalo fluoridams būdinga sudaryti $K_2[TaF_7]$ arba $K_2[NbOF_5]$ sudėties kompleksinius junginius. Metaliniu kaliu arba natriu redukuojant titano arba vanadžio šeimų metalų kompleksinius fluoridus, išskiriami metalai.

Pasyviųjų metalų halogenidai. Chromo, mangano, geležies, vario, cinko ir platinos šeimų metalai sudaro kintamo oksidacijos laipsnio junginius. Ypač smarkiai jų oksidacijos laipsniai svyruoja chromo ir mangano šeimų metalų junginiuose. Pavyzdžiui, chromo karbonile chromas yra 0 oksidacijos laipsnio, o chromo triokside CrO_3 ir chromato CrO_4^{2-} jone jo oksidacijos laipsnis yra +6. Platinos šeimos rutenio ir osmio metalai sudaro +8 oksidacijos laipsnio junginius. Vertinant elementų halogenidų savybes, reikia laikytis tokios taisyklės: kuo žemesnis elemento oksidacijos laipsnis, tuo jo chloridas yra joniškesnis, geriau tirpsta vandenyje, mažiau hidrolizuojasi, tačiau yra tamsesnės spalvos. Jų fluoridų analogai vandenyje tirpsta silpniau.

Pasyviųjų metalų halogenidų ryšys dažnai būna kovalentinis. Neorganinių junginių tirpumas vandenyje priklauso nuo kristalų gardelės energijos ir jonų hidratacijos energijų dydžių. Joninių junginių tirpumą vandenyje lemia jų gardelių energija, o kovalentinių – jonų hidratacijos energijų suma. Mažėjant katijonų krūviui ir didėjant jų spinduliui, mažėja jonų hidratacijos energija, o kartu ir tirpumas vandenyje. Tuo galima paaiškinti mažą vienvalenčių vario, sidabro ir gyvsidabrio chloridų tirpumą ir palyginti didelį AgF tirpumą vandenyje. Didelių katijonų spindulių chloridai, nors ir sudaro silpnas kristalų gardeles, jų ištirpusių jonų hidratacijos energijos nekompensuoja gardelių ardymo energijos. Mažesnio F^- anijono spindulio AgF gardelę fluorido jono hidratacijos

energija jau pajėgia suardyti ir ištirpinti vandenyje. Sidabro fluorido tirpumą vandenyje padidina autokompleksinio junginio $Ag[AgF_2]$ susidarymas.

Pasyviųjų metalų halogenidai sudaro sluoksniuotas struktūras, pavyzdžiui, chromo, geležies šeimos metalai. Sluoksniuotos struktūros chromo(III) chloridas lėtai tirpsta vandenyje, sublimuoja 600 °C temperatūroje. Pasyviųjų elementų +2 ir +3 oksidacijos laipsnių halogenidai yra kieti, fluoridai menkai tirpsta vandenyje, o chloridai intensyviai hidrolizuojasi, ypač kai jų oksidacijos laipsnis yra +3.

Didesnio oksidacijos laipsnio (+4 ir daugiau) pasyviųjų elementų chloridai yra lakūs, intensyviai hidrolizuojantys skysčiai, o fluoridai – dujos.

Metaloidų halogenidai. Tokius halogenidus sudaro ilgesniųjų periodų *p* elementai, turintys metalinį blizgesį, tačiau trapūs ir mažai laidūs elektrai. Chloruojant anglies disulfidą CS_2 ir naudojant geležies katalizatorių, gaunamas anglies tetrachloridas:

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{Fe} CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Kitų elementų tetrachloridai gaunami tiesiogiai chlorinant elementus, jų oksidus veikiant dujiniu HCl arba tirpale oksidus arba oksidų hidratus veikiant druskos rūgštimi. Švino(IV) chloridas $PbCl_4$ egzistuoja žemesnėje kaip +5 °C temperatūroje.

Metaloidų tetrahalogenidai yra kovalentiniai lakūs junginiai. Jie lengvai hidrolizuojasi vandenyje. Alavo(II) fluoridas ir chloridas yra kovalentiniai halogenidai, kurie vandenyje hidrolizuojasi, o švino(II) halogenidai yra druskiniai. Halogenidų hidrolizės metu susidaro vandenilio halogenidai ir metaloido oksido hidratas.

Metaloidų halogenidams būdinga sudaryti kompleksinius junginius:

$$2SiF_4 + 2HOH \rightarrow [SiF_6]^{2-} + 2H^+ + 2HF + SiO_2.$$

Kompleksadarių tradicinis koordinacinis skaičius yra šeši, tačiau gali būti ir didesnis.

Nemetalų halogenidai. Boras, anglis, silicis, azotas, fosforas, arsenas, chalkogenų elementai, taip pat kai kurios kilniosios dujos sudaro įvairaus patvarumo kovalentinius halogenidus.

Plačiausiai yra ištirti boro monomeriniai trihalogenidai BX_3. Juos galima laikyti B_nX_{n+2} eilės pimaisiais homologais. Dar galimos homologinės eilės B_nX_{n+4}, B_nX_{n+6} ir t. t. Boro trihalogenidai yra lakios, chemiškai aktyvios medžiagos. Jų struktūra yra trigoninės plokščios molekulės. Boro trifluoridas gaunamas fluorinant jo oksidą:

$$B_2O_3 + 6HF \rightarrow 2BF_3 + 3H_2O.$$

Kiti boro halogenidai gaunami deguoniui sujungti naudojant anglies priedą:

$$B_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \rightarrow 2BCl_3 + 3CO.$$

Boro halogenidai intensyviai hidrolizuojasi ir susidaro ortoboro rūgštis ir vandenilio halogenidas. Su šarminių metalų fluoridais boro trifluoridas sudaro patvarų $[BF_4]^-$ kompleksą. Tetrafluoroboro rūgštis žinoma tik tirpale, o jos druskos ir laisvo pavidalo. Kaip ir kitos kompleksinės halogenidų rūgštys, tetrafluoroboro rūgštis yra stipri rūgštis, vandenyje tirpios jos druskos nesihidrolizuoja.

Anglies tetrafluoridas tiesiogiai sintetinamas iš elementų. Iš anglies disulfido jis sintetinamas chlorinant ir naudojant $MnCl_2$ arba geležies katalizatorių:

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{MnCl_2} CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Anglies tetrafluoridas yra bespalvės dujos (lyd. temperatūra –184 °C, virimo temperatūra –128 °C), o anglies tetrachloridas yra bespalvis skystis (lyd. temperatūra –23 °C, virimo temperatūra +77 °C). Anglies tetrafluoridas nedega, yra chemiškai inertiškas, vandenyje netirpsta. Anglies difluordichloridas CF_2Cl_2, technikoje vadinamas freonu (virimo temperatūra –30 °C), yra lengvai suskystinamos, bekvapės, chemiškai inertinės dujos.

Anglies tetrachloridas CCl_4 hidrolizuojasi tik verdančiame vandenyje, nedega ir šaltame vandenyje netirpsta.

Azotas su halogenais tiesiogiai nereaguoja. Netiesioginiu būdu gautas fluoridas NF_3, chloridas NCl_3 ir azidas N_3Cl. Elektrolizuojant išlydytą amonio-vandenilio fluoridą, gaunamos bespalvės, nuodingos, chemiškai neaktyvios dujos (verda esant –129 °C). Per vandenį leidžiant elektros srovę, jis hidrolizuojasi:

$$2NF_3 + 3HOH \rightarrow N_2O_3 + 6HF.$$

Azoto trichloridas NCl_3 yra geltonas, klampus skystis, vandenyje netirpsta, liesdamasis su organinėmis medžiagomis, sprogsta. Lėtai hidrolizuojasi:

$$NCl_3 + 3HOH \rightarrow 3HClO + NH_3.$$

Fosforas sudaro tri- ir pentahalogenidus. Jie sintetinami tiesiogiai. Trihalogenidai yra patvaresni negu pentahalogenidai. Plačiau naudojamas fosforo trichloridas (bespalvis, troškus, lakus skystis) (virimo temperatūra 107 °C) ir pentachloridas – ore rūkstanti kieta, bespalvė medžiaga. Fosforo halogenidai intensyviai hidrolizuojasi:

$$PCl_5 + HOH \rightarrow POCl_3 + 2HCl,$$

$$POCl_3 + 3HOH \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl.$$

Fosforo pentachloridas naudojamas chlorinimo reakcijose:

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3.$$

Deguonis netiesiogiai sudaro kelis binarinius fluoridus. Patvariausias iš jų yra OF_2. Tirpstant fluorui natrio šarmo vandeniniame tirpale, susidaro bespalvės, nuodingos OF_2 dujos:

$$2F_2 + 2NaOH \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O.$$

Jų struktūra panaši į vandens struktūrą. Tai stiprus oksidatorius ir fluorinimo agentas. Reaguodama su fluoru siera sudaro keletą fluoridų: S_2F_2 (lyd. temperatūra. –133 °C; virimo temperatūra 15 °C), SF_2, SF_4 (lyd. temperatūra – 121 °C; virimo temperatūra –38 °C), SF_6 (lyd. temperatūra –50,5 °C) ir S_2F_{10} (lyd. temperatūra –52,7 °C, virimo temperatūra 30 °C). Žinoma daug sieros oksofluoridų.

Išlydytą sierą chlorinant, o paskui distiliuojant frakcijomis, gaunami sieros chloridai: S_2Cl_2, SCl_2 ir SCl_4. Disieros dichloridas S_2Cl_2 – bjauraus kvapo, nuodingas, geltonas skystis (lyd. temperatūra –76 °C; virimo temperatūra 138 °C). Chlorinant disieros dichloridą, gaunamas sieros dichloridas SCl_2 (lyd. temperatūra –122 °C, virimo temperatūra 59 °C). Tai raudonos spalvos, bjauraus kvapo skystis, greitai skylantis į S_2Cl_2 ir Cl_2. Disieros dichloridas ir sieros dichloridas hidrolizuodamiesi sudaro politionato rūgštis.

Žemoje temperatūroje (–78,5 °C) skystu chloru veikiant SCl_2, gaunamas baltų miltelių pavidalo SCl_4, junginys, skylantis –30 °C temperatūroje.

Daug plačiau naudojami sieros oksochloridai: tionilchloridas $SOCl_2$ ir sulforilchoridas SO_2Cl_2.Tai bespalviai skysčiai, naudojami kaip chlorinimo agentai.

Seleno tetrafluoridas yra bespalvis skystis, telūro tetrafluoridas – kieta medžiaga. Jie tiesiogiai sintetinami iš elementų. Selenas ir telūras sudaro dujinius SeF_6 ir TeF_6.

Jungdamiesi tarp savęs, halogenai sudaro XY, XY_3, XY_5 ir XY_7 tipų interhalogenidus. Čia X – sunkesnis halogeno atomas, o Y – lengvesnis. Iš heksahalogenidinių junginių žinomi tik ClF_5, BrF_5 ir JF_5, o iš oktaatominių – IF_7.

Patvaresnis yra ClF, o BrF ir IF disproporcionuodami greitai skyla. Tarphalogenidiniai junginiai gaunami tiesiogiai sintetinant. Chloro fluoridas ClF yra bespalvės dujos, efektyvus fluorinimo agentas.

Tetraatomiai interhalogenidai ClF_3, BrF_3 ir ICl_3 tiesiogiai sintetinami. ClF_3 yra chemiškai labai aktyvus bespalvis, lakus skystis, BrF_3 – skystis, o JF_3 – kieta medžiaga.

Nikelio aparatūroje fluorinant ksenoną, priklausomai nuo pradinių medžiagų santykio gaunami bespalviai, sprogūs XeF_2, XeF_4 ir XeF_6 kristalai.

1.6.5.1.4. Sulfidai

Elementų ir sieros junginiai, susiję tiesioginiais E–S cheminiais ryšiais, vadinami sulfidais. Jie yra elementų oksidų analogai. Oksidus ir sulfidus sudaro beveik visi elementai. Sąlygiškai sulfidus galima laikyti vandenilio sulfido H_2S druskomis – metalų sulfidais.

Daugelis metalų sulfidų randami gamtoje rūdų pavidalu: pirotinas FeS, piritas FeS_2, realgaras As_4S_4, auripigmentas As_2S_3, antimonitas Sb_2S_3, galenitas PbS, chalkozinas Cu_2S, argentitas Ag_2S, sfaleritas ZnS, grinokitas CdS, cinoberis HgS ir kt. Metališkosios rūdos – svarbus metalų išgavimo žaliavų rezervas. Deginant metalų sulfidų rūdas, gaunami metalų oksidai arba sulfatai. Iš gautų oksidų po to išgaunami metalai.

Metalų sulfidai gaunami šiais būdais:

a) sintetinami iš elementų

$$Fe + S \rightarrow FeS;$$

b) susidaro sulfatus redukuojant anglimi:

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO;$$

c) nusodinami iš parūgštinto vandeninio tirpalo vandenilio sulfidu (Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi) arba pašarminto vandeninio tirpalo šarminių metalų arba amonio sulfidu (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, In, Tl);

d) šarmo tirpalas prisotinamas iki MHS susidarymo, paskui pridedamas ekvivalentinis šarmo kiekis, kad susidarytų $M^1{}_2S$, ir taip gaunamas neutralusis sulfidas.

Dažnai elementų sulfidų savybės lyginamos su jų oksidų savybėmis. Tačiau tarp deguonies jono O^{2-} spindulio 0,14 nm ir sulfido jono S^{2-} spindulio 0,184 nm yra gerokai didesnis skirtumas, negu tarp sulfido S^{2-} ir chlorido Cl^- jonų spindulių (0,184 ir 0,181 nm). Todėl elementų sulfidų savybės yra panašesnės į jų chloridų savybes.

Labai aktyvių metalų sulfidai. Šarminių ir šarminių žemių metalų sulfidų dėl jų didelio cheminio aktyvumo gamtoje nerandama. Susintetintų šarminių metalų sulfidai yra joniniai. Jie turi fluorito CaF_2 tipo struktūrą, kurioje sieros atomų koordinacinis skaičius yra 8, o metalo – 6. Šarminių žemių metalų sulfidai sudaro NaCl tipo kristalų gardeles, kurių koordinacinis skaičius yra 6/6.

Aktyviųjų metalų sulfidų vandeniniai tirpalai gali būti palyginti didelės koncentracijos, ir dėl hidrolizės tokie tirpalai yra šarminiai, smarkiai oksiduojasi oro deguonimi. Susidaro tiosulfatai:

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH.$$

Sulfidas	Li_2S	Na_2S	K_2S	BeS	MgS	CaS
Susid. ΔG^0, kJ/mol	–439	–355	–406	–233	–341	–477

Šarminių metalų sulfidų tirpaluose tirpsta siera ir susidaro polisulfidai:

$$K_2S + 4S \rightarrow K_2S_5.$$

Paprastai šarminių metalų polisulfidai gaunami jų sulfidus ampulėse sulydant su atitinkamu sieros kiekiu. Metalų polisulfidus lengvai sudaro natris, kalis ir baris. Tipiški polisulfidai yra Na_2S_{2-5}, K_2S_{2-6}, BaS_2, BaS_3, BaS_4. Polisulfidai lydosi žemoje temperatūroje: Na_2S_2 – 484 °C, Na_2S_4 – 294 °C, K_2S_3 – 292 °C, K_2S_6 – 196 °C, BaS_3 – 554 °C. Šarminių metalų polisulfidai yra kietos, geltonos spalvos medžiagos.

Žemoje temperatūroje polisulfidus veikiant druskos rūgštimi, gaunamos polisulfano rūgštys:

$$Na_2S_n + 2HCl \rightarrow H_2S_n + 2NaCl.$$

Tai geltonas, klampus skystis, kurio n = 4÷7. Vandenilio polisulfidai dabar gaunami žemoje temperatūroje veikiant polisulfano rūgštis H_2S_n skystu S_nCl_2. Susidaro polisulfidai, turintys molekulėje nuo 6 iki 18 sieros atomų.

Polisulfano rūgštys termodinamiškai nepatvarios ir skildamos išlaisvina sierą.

Aktyviųjų metalų sulfidai. Aliuminio, skandžio, titano, vanadžio ir lantanoidų šeimų metalų sulfidai esmingai skiriasi nuo *s* elementų sulfidų ne tik tirpumu vandenyje, bet ir termodinaminėmis, rūgštinėmis savybėmis, gali hidrolizuotis vandenyje. Nelabai aktyvių metalų sulfidų hidrolizės priežastis būna metalo katijono silpnos bazės ir silpnos vandenilio sulfido rūgšties formavimasis vandeniniuose tirpaluose. Kaip žinome, druskose esantys silpnų bazių ir silpnų rūgščių jonai hidrolizuojasi iki galo. Todėl ne tokių aktyvių metalų vandenyje tirpūs sulfidai visiškai hidrolizuojasi ir susidaro silpnos bazės ir vandenilio sulfido rūgštis:

$$Al_2S_3 + 6HOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Aktyviųjų metalų sulfidus nuo hidrolizės gali apsaugoti jų nedidelis tirpumas vandenyje.

Aktyviųjų metalų sulfidai turi nemaža kovalentinio ryšio požymių. Jie sudaro sfalerito ZnS arba viurcito tipų struktūras. Kai kurių metalų sulfidai turi puslaidininkių savybių. Kaip ir tų elementų oksidai, jų sulfidai turi kintamą sudėtį, priklausančią nuo gavimo būdo. Todėl jie yra kintamos sudėties – bertolidiniai junginiai.

Pagal gavimo būdą sulfidai skirstomi į „sausai" gaunamus ir „šlapiai" gaunamus. Sausai gaunant metalų sulfidus (jei jų gamtoje nėra), metalų milteliai lydomi su siera. Šlapiuoju būdu metalų sulfidai yra nusodinami iš vandeninių tirpalų. Pastarieji būna grynesni, chemiškai aktyvesni ir geriau atitinka metalo sulfido pagrindines savybes. Jie būna mažiau užteršti.

Dažnai metalų sulfidai skirstomi į bazinius ir rūgštinius. Bazinių savybių turi tokio oksidacijos laipsnio metalo sulfidai, kurių analogiško oksidacijos laipsnio metalo oksidai yra baziniai. Pavyzdžiui, švino(II) oksidas PbO turi bazinių savybių, todėl baziškas yra ir PbS. Jis netirpsta šarmų tirpale, nereaguoja su šarminių metalų arba amonio sulfidu, nesudaro tiodruskų. Baziniai sulfidai nusodinami iš pašarmintų vandeninių tirpalų. Kai metalo oksidas turi amfoterinių arba rūgštinių savybių, jo sulfidas yra rūgštinis. Jis tirpsta šarmų tirpaluose, reaguoja su šarminių metalų arba amonio sulfidu ir sudaro tiodruskas:

$$3SnS_2 + 6NaOH \rightarrow 2Na_2[SnS_3] + Na_2[Sn(OH)_6],$$

$$Sb_2S_5 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3SbS_4.$$

Rūgštiniai sulfidai nusodinami iš parūgštintų vandeninių tirpalų.

Lantanoidų, skandžio ir titano šeimų elementų sulfidai turi joninį-kovalentinį pobūdį. Jie yra baziniai, tiodruskų beveik nesudaro. Technikoje aktyviųjų metalų sulfidai plačiau nepritaikomi.

Pasyviųjų metalų sulfidai. Pasyvieji metalai sudaro daugiausiai gamtinių sulfidų. Dažniausiai jie randami polisulfidinėse rūdose. Sulfidų rūdos yra pagrindinės metalurginės rūdos geležies, platinos, vario ir cinko šeimų metalams gauti. Išskirtinis jų bruožas – labai mažas tirpumas vandenyje, kintama cheminė sudėtis.

Pasyviųjų metalų sulfidams artimos yra pirotino $M^{II}S$ arba pirito $M^{II}S_2$ struktūros. Pirotino FeS struktūra atitinka viustito FeO struktūrą, o pirito FeS_2 = ($Fe(S_2)$ – NaCl) struktūrą, kurioje geležies(II) katijonus koordinuoja S_2^{2-}jonai. Metalų sulfiduose (ypač pirito struktūroje) dalis sieros atomų būna pakeista arseno arba stibio atomais ir taip sudaro kobaltino CoAsS, smaltino NiSbS mineralus.

Metaloidų sulfidai. Žinomi germanio GeS ir GeS_2 sulfidai. Juos galima gauti „sausuoju" ir „šlapiuoju" būdais. Sausuoju būdu gautas GeS yra juodi, blizgantys rombiniai kristalai (ρ = 4,01 g/cm^{-3}), o gautas šlapiuoju būdu – raudoni amorfiniai (ρ = 3,31 g/cm^{-3}) milteliai. Germanio disulfidas GeS_2 – bespalviai kristalai (ρ = 3,03 g/cm^3) įeina į argirodito Ag_8GeS_6 ir germanito Cu_2FeGeS_4 sudėtį. GeS ir GeS_2 yra rūgštūs sulfidai. Reaguodami su šarminių metalų sulfidais, jie sudaro tiogermanitą(II) Na_2GeS_2 ir tiogermanatą(IV) Na_2GeS_3.

Rudos spalvos SnS (ρ = 5,22 g/cm^3) yra bazinis, o aukso spalvos SnS_2 heksagoniniai kristalai (ρ = 4,51 g/cm^3) turi rūgštinių savybių. Medis arba

gipsas padengiamas SnS_2 folija, imituojant auksą. Tiostanatų ir oksostanatų sudėtis panaši. Jie būna meta- ir ortoformų.

Švinas sudaro tik bazinį juodos spalvos PbS, tirpstantį koncentruotoje azoto rūgštyje:

$$3PbS + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O.$$

VA grupės metaloidai sudaro E_2S_3 ir E_2S_5 sudėties sulfidus. Jie gaunami ir sausuoju, ir šlapiuoju būdais.

Auripigmento As_2S_3 – geltonos spalvos monoklininiai, antimonito Sb_2S_3 – ortorombiniai geltoni kristalai arba raudoni amorfiniai milteliai turi rūgštinių savybių. Bazinių savybių bismitas Bi_2S_3 yra pilkai juodi rombiniai kristalai arba rudi amorfiniai milteliai.

Arseno(V) ir stibio(V) sulfidai yra geltonos arba oranžinės spalvos rūgštinių savybių junginiai. Tirpdami šarmų tirpaluose, jie sudaro tiodruskas:

$$As_2S_5 + 6NaOH \rightarrow Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O.$$

Bismuto(V) sulfidas neegzistuoja, nes bismutas(V) turi stipraus oksidatoriaus, o sulfido jonas – stipraus reduktoriaus savybių.

Nemetalų ir metaloidų sulfidai yra nedidelio termodinaminio patvarumo junginiai.

Sulfidas	$CS_{2(sk)}$	$SiS_{2(sk)}$	$GeS_{2(k)}$	$SnS_{2(k)}$	SiS	GeS	SnS	PbS
Susid. ΔG^0, kJ/mol	64,46	–142,3	–152,4	–74,1	19,3	90,8	–102,9	–98,8
Hidrolizės ΔG^0, kJ/mol	–69,0	–292,2	43,5	133,9	-	-	-	-

1.6.5.1.5. Karbidai

Karbidai yra metalų ir anglies binariniai junginiai. Jie pagal savybes klasifikuojami į druskinius (metaninius Be_2C, Al_4C_3, acetilenidinius CaC_2, Cu_2C_2), metalinius-įterptinius (sunkiųjų metalų) ir angliavandenilinius Fe_3C ir kt.

Kai kurių karbidų savybės:

Karbidas	Al_4C_3	B_4C	CaC_2	Fe_3C	MoC	Mo_2C
Kristalai	Heksag.	Trig.	Tetrag.	Romb.	Heksag.	Romb.
Lyd. t-ra, °C	2200	2350	2160	1650	2700	2519
Tankis, g/cm^3	2,35	2,52	2,20	7,69	8,40	8,90

Karbidas	SiC	TaC	TiC	VC	ZrC
Kristalai	Kub.	Kub.	Kub.	Kub.	Kub.
Lyd. t-ra, °C	2830	3480	3140	2810	3500
Tankis, g/cm^3	3,22	1,435	4,91	5,39	6,70

1.6.5.2. Oksojunginiai

Oksojunginius sudaro deguoninės rūgštys ir jų druskos. Jų anijonai būna daugiaatomės sistemos. Oksoanijonų centrinis atomas koordinuoja tam tikrą deguonies atomų skaičių: borato BO_3^{3-}, karbonato CO_3^{2-} ir nitrato NO_3^- – tris; silikato SO_4^{4-}, fosfato PO_4^{3-}, sulfato SO_4^{2-}, perchlorato ClO_4^- ir t. t. – keturis; heksahidrokso stanato $[Sn(OH)_6]^{2-}$, heksahidrokso antimonato $[Sb(OH)_6]^-$ ir t. t. – šešis.

Oksoanijonų bendra formulė XO_m^{n-}, kur X – centrinis metalo arba nemetalo atomas, m – centrinio atomo koordinacijos skaičius, n – oksoanijono krūvis. Oksoanijono krūvis yra lygus centrinio atomo ir deguonies atomų krūvių algebrinei sumai. Oksoanijone gali būti vienas, du arba daugiau centrinių atomų, pavyzdžiui, CrO_4^{2-} – vienas; $Cr_2O_7^{2-}$ – du, o $Cr_3O_{10}^{2-}$ – trys ir t. t. Kai oksoanijone centrinių atomų yra keli, jie tarp savęs būna sujungti -X-O-X- tilteliu. Tiesioginiai ryšiai -X-X- yra retesni, pavyzdžiui, hipofosfato $O_3P\text{-}PO_3^{6-}$ arba hiposulfito $O_2S\text{-}SO_2^{2-}$ anijonuose.

Oksoanijonus sudaro elementai, turintys 1,5÷3,0 neigiamąjį elektringumą. Ši taisyklė negalioja mažo aktyvumo tauriesiems metalams: Ni, Ag ir Au, taip pat šarminiams metalams, fluorui, kilniosioms dujoms ir 3A grupės metalams.

Kintamo oksidacijos laipsnio elementai gali sudaryti keletą oksoanijonų, pavyzdžiui, azotas sudaro NO_2^- ir NO_3^-, siera – SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_7^{2-}$ ir t. t., chloras – OCl^-, $OClO^-$, $OClO_2^-$, $OClO_3^-$. Kai kurie elementai, net to paties oksidacijos laipsnio, sudaro kelis oksoanijonus : PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$ $n(PO_3)^-$.

Kai kurių pagrindinių grupių elementų oksoanijonai:

Berilato BeO_2^{2-}	Karbonato CO_3^{2-}	Nitrito NO_2^-	Metaantimonato SbO_3^-
Ortoborato BO_3^{3-}	Ortosilikato SiO_4^{4-}	Metafosfato PO_3^-	Nitrato NO_3^-
Metaborato BO_2^-	Metasilikato SiO_3^{2-}	Metagermanato GeO_3^{2-}	Ortofosfato PO_4^{3-}
Ortoaliuminato AlO_3^{3-}	Ortostanato SnO_4^{4-}	Ortoarsenato AsO_4^{3-}	Ortofosfito HPO_3^{2-}
Ortogalato GaO_3^{3-}	Metastanato SnO_3^{2-}	Ortoantimonato SbO_6^{7-}	Metaarsenato AsO_3^{2-}

Tarptautine nomenklatūra anijonai vadinami nurodant deguonies atomų skaičių, oksoanijoną sudarantį elementą ir jo oksidacijos laipsnį, pavyzdžiui, ClO_4^- anijonas vadinamas tetraoksochloro(VII) anijonu.

Šarminių ir šarminių žemių metalų oksiduose esantys O^{2-} jonai vandenyje sudaro HO^- anijonus:

$$O^{2-} + HOH \rightarrow 2HO^-.$$

Oksoanijonai su vandeniu reaguoja:

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightarrow [Al(OH)_4]^-,$$

$$AlO_3^{3-} + 3H_2O \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-}.$$

Hidratuodamiesi vandenyje oksoanijonai tuo pat metu gali prisijungti ir HO^- grupes, ir deguonies atomus:

$$ZnO_2^{2-} + H_2O \rightarrow [OZnOH]^- + HO^-,$$

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow [O_3POH]^{2-} + HO^-.$$

Taikant JUPAC nomenklatūrą, junginiai vadinami taip

Junginys	Ankstesnis pavadinimas	Sisteminis pavadinimas
HNO_3	Nitrato rūgštis	Vandenilio trioksonitratas (1-)
H_3PO_4	Ortofosfato rūgštis	Trivandenilio tetraoksofosfatas (3-)
$H_4P_2O_7$	Pirofosfato rūgštis	Heptaoksodifosfatas (4-)
$n(HPO_3)$	Metafosfato rūgštis	Poli(vandenilio trioksofosfatas) (l-)

Oksoanijonų pirmiausia nurodomas deguonies atomų skaičius (okso-, diokso-, triokso- ir t. t.), paskui rūgšties liekaną sudarantis elementas su priesaga *-atas*. Po oksoanijono pavadinimo skliaustuose nurodomas anijono krūvis. Kai rūgštyse yra perokso -O-O- arba tio -S-S- grupės, jos vadinamos peroksorūgštimis arba tiorūgštimis. Oksodruskų pavadinimas panašus į oksorūgščių pavadinimus. Oksodruskose vietoj vandenilio nurodomas metalo katijonas. Rūgščios druskos, kurios anksčiau buvo vadinamos hidrodruskomis, dabar vadinamos nurodant metalą ir vandenilį, pavyzdžiui:

Junginys	Ankstesnis pavadinimas	Sisteminis pavadinimas
$KHSO_4$	Kalio hidrosulfatas	Kalio-vandenilio tetraoksosulfatas
$Ca(HCO_3)_2$	Kalcio hidrokarbonatas	Kalcio-divandenilio bis-(trioksokarbonatas)
$KHSO_3$	Kalio hidrosulfitas	Kalio-vandenilio trioksosulfatas

Bazinės oksodruskos vadinamos taip:

Junginys	Ankstesnis pavadinimas	Sisteminis pavadinimas
$Al(OH)(SO_4)$	Aliuminio hidroksosulfatas	Aliuminio hidroksidas- tetra-oksosulfatas
$Cu_2(OH)_2(CO_3)$	Vario hidrokso-karbonatas	Divario dihidroksidas-triokso karbonatas

Kai druskose yra keli katijonai, jos vadinamos taip

Junginys	Ankstesnis pavadinimas	Sisteminis pavadinimas
$KAl(SO_4)_2$	Kalio-aliuminio sulfatas	Kalio-aliuminio bis(tetraoksosulfatas)

Trioksokarbonato CO_3^{2-} ir trioksonitrato NO_3^- jonų deguonies atomai išsidėsto plokštumoje 120° kampu. Dėl ryšio rezonanso karbonato ir nitrato jonuose visi ryšiai N–O ir C–O yra vienodų savybių.

Tetraoksosilikato SiO_4^{4-}, tetraoksofosfato PO_4^{3-}, tetraoksosulfato SO_4^{2-} ir t. t. oksoanijonai sudaro tetraedrines struktūras, kuriose elemento ir deguonies ryšiai tarpusavyje sudaro 109°2′ kampą. Anijonuose vykstant ryšio rezonansui, ryšių savybės suvienodėja ir deguonies atomai juose tampa lygiaverčiai.

Dimeriniuose $Si_2O_7^{6-}$, $P_2O_7^{4-}$, $S_2O_7^{2-}$ anijonuose du tetraedrai tarpusavyje jungiasi E-O-E ryšiais. Juose taip pat yra lygiaverčių deguonies atomų.

Oksoanijonų metaformos turi polimerinę struktūrą. Juose monomeriniai struktūros elementai sudaro žiedų, grandinių, juostų, trimačio tinklo arba erdvinės trimatės struktūras. Iš vienvandenilės perchlorato rūgšties $HOClO_3$ susidarant Cl_2O_7 oksidui, po polikondensacijos susidaro dimeras, kuris turi HO grupių ir toliau polikondensuotis negali. Polikondensuodamasi dvivandenilinė sulfato rūgštis H_2SO_4 gali sudaryti du S-O-S ryšius ir po polikondensacijos gali sudaryti tik begalinės grandinės struktūrą. Trivandenilė ortofosfato rūgštis H_3PO_4 gali sudaryti tris P-O-P ryšius, o po polikondensacijos gali sudaryti žiedų, grandinių arba juostų struktūras. Keturvandenilė ortosilikato rūgštis H_4SiO_4 gali sudaryti keturi siloksaninius Si-O-Si ryšius, o po polikondensacijos visas galimas stuktūras, tarpe jų ir trimatę erdvinę struktūrą. Nurodant oksoanijono struktūrą, pateikiamas atskiras jo struktūros fragmentas.

Oksoanijonų polikondensaciją lemia prijungtų vandens molekulių skaičius. Prie metalo arba nemetalo rūgštinių savybių oksido prisijungus mažiausiam vandens molekulių skaičiui, susidaro metaoksoanijonai, turintys polimerinę struktūrą. Kai rūgštinių savybių elementų oksidai prisijungia maksimalų vandens molekulių skaičių, susidaro ortoformos oksoanijonai. Rūgštinių oksidų tarpinės hidratacijos produktai būna piroanijonai. Pavyzdžiui, P_4O_{10}, sąveikaudamas su vandeniu, sudaro:

metafosfato $P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow 4(HPO_3)$,

pirofosfato $P_4O_{10} + 4H_2O \rightarrow 2H_4P_2O_7$,

ortofosfato $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$

formų rūgštis.

Kai kurie elementai (anglis, silicis, germanis ir kt.) oksoanijonus sudaro tik būdami aukščiausio oksidacijos laipsnio, o kiti – būdami aukščiausio ir žemesnių oksidacijos laipsnių. Berilio Be^{2+} ir aliuminio Al^{3+} sudarytuose oksoanijonuose tarp centrinio atomo ir deguonies yra joninis-kovalentinis ryšys. Didesnio oksidacijos laipsnio (+4, +5 ir +6) centriniai atomai su deguonimi oksoanijonuose sudaro kovalentinius ryšius. *d* metalai, sudarydami oksoanijonus, panaudoja *s* ir *d* elektronų orbitales.

Oksoanijonuose vandenilio atomai būna sujungti su deguonies atomais. Vandeniniuose tirpaluose oksoanijonų vandeniliai sujungiami į hidroksonio $[H_3O]^+$ arba oksonio $[H_3O]^+{\cdot}8H_2O$ jonus. Kai oksoanijonų vandenilio jonai turi tiesioginį kovalentinį ryšį su centriniu atomu, jis nedalyvauja rūgšties disociacijos procese. Pavyzdžiui, HPH_2O_2 ir H_2PHO_3 rūgštyse yra atitinkamai du ir vienas kovalentiniu ryšiu sujungti vandenilio atomai ir todėl hipofosfito HPH_2O_2 rūgštis yra vienvandenilė, o fosfito H_2PHO_2 – dvivandenilė rūgštis.

Didėjant oksorūgštį sudarančio elemento oksidacijos laipsniui *Z*, didėja jo joninis potencialas (*Z/R*) ir stiprėja jo rūgštinės savybės. Todėl oksorūgščių eilėje $H_4SiO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4 - HClO_4$ didėjant centrinio atomo krūviui, stiprėja sudarytų rūgščių rūgštinės savybės. Rūgščių eilėje $H_3PO_4 - H_3SbO_4 - H[Bi(OH)_6]$ didėja oksoanijoną sudarančio atomo spindulys, mažėja jų potencialas ir silpnėja rūgštinės savybės. Oksorūgšties stipris ir geba disocijuoti stiprėja eilėse $H_2PHO_3 - H_3PO_4$ bei $H_2SO_3 - H_2SO_4$. Fosfito rūgštis H_2PHO_3 ($K = 1{,}6{\cdot}10^{-2}$) iš tikrųjų yra stipresnė negu ortofosfato $K_1 = 1{,}1{\cdot}10^{-2}$), nes pirmoji rūgštis yra dvivandenilė. Stipri yra vienvandenilinė hipofosfito HPH_2PO_2 rūgštis. Tuo principu remiantis galima teigti, kad telūrato rūgštis H_2TeO_4 yra silpnesnė negu sulfato rūgštis, o stanato H_4SnO_4 rūgštis yra silpnesnė negu ortosilikato H_4SiO_4 rūgštis.

d metalų oksorūgščių stipris kinta ta pačia kryptimi, pavyzdžiui, $H_4TiO_4 < H_3VO_4 < H_2CrO_4 < HMnO_4$ ir stipriausią rūgštį sudaro manganas(VII). Stiprios oksorūgštys vandeniniuose tirpaluose visiškai atskelia vandenilio jonus:

$$H_nEO_m + H_2O \rightarrow H_{n-1}EO_m^- + [H_3O]^+.$$

Prie stipriųjų priskiriamos šios oksorūgštys $HClO_4$, $HClO_3$, $HBrO_3$, H_2SO_4, H_2SeO_4, HNO_3, $HMnO_4$ ir $H_2Cr_2O_7$. Kitos oksorūgštys yra vidutinio stiprio arba silpnos. Jų disociacijos konstantos yra mažesnės negu 10^{-3}.

Oksorūgštims galima taikyti empirinę taisyklę: kai oksoanijone kiekvienam deguonies atomui tenka mažiau negu ½ krūvio, rūgštys yra silpnos arba stiprios, o kai oksoanijone kiekvienam deguonies atomui tenka daugiau negu ½ krūvio, susidaro silpnos rūgštys. Pavyzdžiui, H_2CO_3, H_3PO_4, H_2SO_3, HOCl oksorūgštyse deguonies atomams tenka daugiau negu ½ krūvio ir rūgštys yra silpnos, o HNO_3, $HClO_3$ ir $HMnO_4$ rūgštyse deguonies atomams tenka mažiau negu ½ krūvio ir rūgštys yra stiprios. Ši taisyklė netaikytina metaformų rūgštims, nes jos vandeniniuose tirpaluose persigrupuoja į ortoformas.

Oksoanijonų sudėtis, jų fizikinės ir cheminės savybės, centrinio atomo krūvis, oksanijono krūvis yra tarpusavyje glaudžiai susiję. Tarp centrinio atomo ir deguonies atomų yra poliniai kovalentiniai ryšiai ir centrinis atomas turi teigiamą krūvį. Pavyzdžiui, metaaliuminato jone $n(AlO_2)^-$ deguonies atomams tenka dalis anijono krūvio. Tačiau deguonis turi didesnį neigiamąjį elektringumą, deguonies atomas gauna didesnį krūvį negu $-\frac{1}{2}$, o aliuminio atomas – mažesnį negu $-\frac{1}{2}$. Krūvis pasidalijamas nelygiai. Reikia atsižvelgti ne tik į krūvio pasidalijimą, bet ir centrinio atomo neigiamąjį elektringumą. Perchlorato ClO_4^- anijone chloro atomas turi didesnį neigiamąjį elektringumą negu deguonis ir kiekvienam deguonies atomui tenka truputį mažesnis krūvis negu $-\frac{1}{4}$ jono krūvio. Tokio tipo oksoanijonai silpniau reaguoja su vandeniu ir hidroksonio jonais.

Ryšio pobūdį oksoanijonuose galima įvertinti joninio potencialo sąvoka. Didėjant centrinio atomo joniniam potencialui, ryšys E-O tampa mažiau joniškas ir labiau kovalentiškas. Joniniai potencialai ClO_4^-, MnO_4^- ir SO_4^{2-} oksoanijonuose yra dideli ir juose deguonies atomų neigiamasis elektringumas sumažėja, o $n(BeO_2^{2-})$ ir $n(AlO_2^{2-})$ anijonuose centrinių atomų joniniai potencialai yra maži ir E-O ryšiai yra joniški. Visuose oksoanijonuose hipotetiškai galima įsivaizduoti esant atitinkamo oksidacijos laipsnio katijonų. Faktiškai tokių katijonų dažnai nebūna.

Hidrolizuojantis oksoanijonams, deguonies atomai tampa HO^- jonais, pavyzdžiui:

$$PO_4^{3-} + HOH \rightarrow [O_3POH]^{2-} + HO^- \quad \text{arba}$$

$$SiO_4^{4-} + HOH \rightarrow [O_3SiOH]^{3-} + HO^-.$$

Oksoanijonams sąveikaujant su vandeniu, jų deguonies atomai tampa hidrokso anijonais:

$$AlO_3^{3-} + 3H_2O \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-},$$

$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

Antroji hidrolizės stadija jau vyksta šarminėje terpėje. Rūgščiuosiuose tirpaluose hidrokso kompleksai suyra ir susidaro bazė:

$$[Al(OH)_6]^{3-} + 3H^+ \rightarrow [Al(OH)_3 \cdot 3H_2O] \quad \text{arba}$$

$$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2H^+ \rightarrow [Sn(OH)_2 \cdot 2H_2O].$$

Amfoterinių metalų hidroksoanijonų neutralizacija rūgštimis vyksta dar šarminėje terpėje ir susidaro metalų hidroksidai. Tai būdinga mažo joninio potencialo metalų Zn, Be, Sn(II), Al, Pb(II) hidroksidams.

Oksoanijonai turi oksidatorių savybių. Jiems redukuojantis sumažėja prijungtų deguonies atomų skaičius:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O.$$

Nemetalų oksoanijonai dažnai naudojami metalams oksiduoti. Jų oksiduojamoji geba nusakoma redokso potencialais, pavyzdžiui:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = 1{,}33 \text{ V},$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O \qquad E^0 = 0{,}96 \text{ V}.$$

Redokso reakcijų pusiausvyra apskaičiuojama pagal Nernsto lygtį:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[Oks]}{[Red]}.$$

Redokso procesuose didelę reikšmę turi terpės pH. Jis lemia redokso proceso greitį ir susidariusių reakcijos produktų sudėtį.

Oksoanijonų savybės ir gavimo būdai labai įvairūs. Daugelis oksoanijonų randama gamtoje mineralų pavidalu. Nemaža jų gaunama oksiduojant elementų žemesniojo oksidacijos laipsnio junginius. Gamtiniai silikatai, aliumosilikatai sudaro Žemės plutos pagrindą. Be silikatų, aliumosilikatų, gamtoje randama karbonatų, fosfatų sulfatų, boratų ir kitų oksojunginių.

Oksoanijonams būdingas didelis jono spindulys ir mažas terminis patvarumas. Aukštesnėje temperatūroje nitratai, karbonatai, oksalatai ir iš dalies sulfatai skyla nepasiekę lydymosi temperatūros. Didelio anijono spindulio ir mažo centrinio atomo krūvio oksoanijonai termiškai nepatvarūs. Dėl to $NaNO_3$ lydosi 308 °C, o NaCl – 801 °C temperatūroje.

Daugelio oksojunginių susidarymo entalpė koreliuoja su jų lydymosi temperatūra. Nedidele šarminių metalų druskų susidarymo entalpe pasinaudojama jų redukcijai anglimi, kai iš sulfatų reikia gauti metalų sulfidus.

Oksoanijonų tirpumą vandenyje lemia jų sudarytų kristalų gardelių energija ir ištirpusių jonų hidratacijos šiluma. Kuo mažesnė oksoanijonų krista-

lų gardelių energija ir didesnė sudarytų jonų hidratcijos energija, tuo geriau jie tirpsta vandenyje.

Oksojunginius sudaro labai daug elementų. Deguoninės rūgštys gaunamos hidratuojant nemetalų oksidus (jie beveik visi lengvai hidratuojasi), o silpnos deguoninės rūgštys gaunamos veikiant jų druskas stipriomis rūgštimis. Oksodruskos gaunamos atitinkamomis oksorūgštimis veikiant metalų oksidus, hidroksidus arba karbonatus. Plačiausiai chemijos praktikoje yra naudojamos sulfato, karbonato, nitrato, fosfato, silikato rūgštys ir jų druskos (žr. 2.2 sk.).

Šarminių metalų oksoanjonų susidarymo entalpės ΔH^0, kJ/mol

Junginys	$-\Delta H^0$, kJ/mol	Junginys	$-\Delta H^0$, kJ/mol
NaF	569,3	MgF_2	1106,4
KCl	436,6	$CaCl_2$	799,6
Na_2CO_3	1131,5	$MgCO_3$	1116,0
K_2SO_4	1434,4	$CaSO_4$	1391,9
$MgCl_2$	632,1	KF	562,8
$Ca(NO_3)_2$	907,1	KNO_3	492,9
$MgSO_4$	1265,4	Na_2SO_4	1385,1
NaCl	413,7	CaF_2	1211,4
$NaNO_3$	466,9	$Mg(NO_3)_2$	881,2
K_2CO_3	1146,7	$CaCO_3$	1191,0

1.6.5.3. Kompleksiniai junginiai

Sąveikaujant paprastiems atomams arba jonams, susidaro binariniai (NaCl, $MgBr_2$, CaO, CH_4 ir t. t.) arba vadinamieji paprasti, pirmosios eilės junginiai. A. Verneris (1866–1919 m) pastebėjo, kad cheminiuose procesuose susijungus paprastiems pirmos eilės junginiams susidaro sudėtingi aukštesnės eilės kompleksiniai junginiai. Prie tokių junginių priskirtini kristalų hidratai ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ir t. t.), amoniakatai ($CuSO_4 \cdot 4NH_3$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ir t. t.), patvarios dvigubosios druskos ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ir t. t). Aukštesnės eilės kompleksiniai junginiai susidaro sąveikaujant bazinių savybių junginiams su rūgštinių savybių junginiais, pavyzdžiui, KF ir BF_3; Na_2O ir SO_3; K_2S ir CS_2; KCN ir $Fe(CN)_2$, taip pat su vandens (susidaro akvakompleksai) arba amoniako (susidaro amoniakatai) polinėmis molekulėmis sąveikaujant sunkiųjų metalų druskoms. Kompleksine druska vadinama tokia druska, kuri vandeniniuose tirpaluose sudaro patvarų kompleksinį katijoną arba kompleksinį anijoną:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-},$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)]^{2+}.$$

Sudarytame heksacianoferato(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ komplekse yra teigiamo geležies(II) krūvio elektronų akceptorius – kompleksadaris, arba centrinis atomas, ir šešios elektronų poras tiekiančios CN^- grupės – ligandai. Bendruoju atveju katijoninio komplekso susidarymą schemiškai galima užrašyti taip:

$$M^{n+} + x{:}L \rightleftarrows M(:L)_x^{n+}$$

Tiesioginė reakcija rodo komplekso susidarymą, o grįžtamoji reakcija – komplekso disociaciją. Kai x > 1, komplekso disociacija vyksta stadijomis. Koordinacinis ryšys nuo paprasto kovalentinio ryšio skiriasi tuo, kad šiuo atveju centrinis atomas (kompleksadarys) į valentinio elektronų sluoksnio tuščią elektronų orbitalę iš ligandų priima nepadalytą elektronų porą. Koordinacinis ryšys savo stiprumu prilygsta kovalentiniam ryšiui. Tik nepatvarūs (disociacijos požiūriu) kompleksai turi joninio ryšio pobūdį. Pavyzdžiui, vandeniniame tirpale kalio aliuminio alūnas $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ visiškai disocijuoja į jonus ir laikomas dvigubąja druska:

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O.$$

Vandeniniuose tirpaluose patvarus kompleksinis katijonas arba kompleksinis anijonas disocijuoja tik labai nedideliu laipsniu. Komplekso disociacijos konstanta dar vadinama jo nepatvarumo konstanta. Komplekso nepatvarumo konstanta priklauso nuo kompleksadario (centrinio atomo) ir ligandų (prijungtų atomų arba atomų grupių) savybių. Pavyzdžiui, heksatiocianoferato(III) $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ kompleksinis jonas yra nepatvarus ir vandeniniuose tirpaluose gerai disocijuoja, o heksacianoferato(III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ jonas yra patvarus ir silpnai disocijuoja. Pirmasis yra labiau joninis, o antrasis labiau kovalentinis kompleksinis jonas.

Mokslas, nagrinėjantis aukštesnės eilės kompleksinių junginių susidarymą, vadinamas koordinacijos teorija. Koordinacijos teorijos kūrėjas yra A. Verneris. Pagal koordinacijos teoriją, ligandai (paprasti anijonai arba polinės molekulės) kompleksadariui perduoda savo nepadalytas elektronų poras (jungiasi donoriniu-akceptoriniu ryšiu), sudaro kompleksines daleles. Kai ligandas prie kompleksadario prisijungia viena elektronų pora, jis vadinamas monodendatiniu, o kai prisijungia dviem elektronų poromis, – bidendatiniu. Kompleksadarį supančių ligandų skaičius vadinamas kompleksadario koordinacijos skaičiumi.

Anglies(II) CO kompleksiniai junginiai vadinami ***karboniliniais.*** Anglies(II) okside tarp anglies ir deguonies atomų yra trigubasis C ≡ O cheminis ryšys. Prie kompleksadario CO grupė prisijungia per valentinį anglies atomo elektroną.

Žinoma labai daug kompleksų su halogenidų ligandais. Halogenų atomų valentiniame elektronų sluoksnyje yra trys nepadalytos ($s^2p_x^2p_y^2$) elektronų poros, kurias jie gali panaudoti, sudarydami kompleksus. Kompleksų vidinėje sferoje

halogenidų ligandai dažniausiai būna ***ambidendatiniai***. Tačiau jie gali būti ***polidendatiniais – tilteliniais*** ligandais, jungiančiais kelis kompleksinius jonus.

Cianido jonas – C ≡ N prie kompleksadario prisijungia per anglies (ciano ligandas) arba per azoto (izociano ligandas) atomą.

Tiociano (rodano) -S-C≡N$^-$ jonas prie kompleksadario prisijungia per sieros (tiociano) arba per azoto (izotiociano) atomus. Tiociano ligandas yra tipiškas monodendatinis (ambidendatinis) ligandas.

Geležies atomo valentinis elektronų sluoksnis $_{26}$Fe: $4s^2 3d^6 4p_x^0 4p_y^0 4p_z^0$. Geležies(II) katijono Fe^{2+} ($4s^0 3d^6 4p_x^0 4p_y^0 4p_z^0$) keturios tuščios elektronų orbitalės) po *d* elektronų hibridizacijos (sustumia pavienius *d* elektronus) ir valentinis elektronų sluoksnis tampa toks:

$$4s^0 3d^2 3d^2 3d^2 3d^0 3d^0 4p_x^0 4p_y^0 4p_z^0$$
$$\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow$$

Tada geležies(II) katijono valentiniame elektronų sluoksnyje susidaro šešios tuščios elektronų orbitalės ir jis, prijungęs šešis ligandus, sudaro oktaedrinės struktūros kompleksą, pavyzdžiui, heksacianoferato(II) anijoną $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Kompleksadario Fe^{2+} katijono ir šešių ligandų dvylikos elektronų (šešių elektronų porų) suma atitinka kilniųjų kriptono dujų ($_{36}$Kr) elektronų konfigūraciją. Kai kompleksadario ir ligandų elektronų suma sutampa su kilniųjų dujų elektronų skaičiumi, sudaryti kompleksai dažnai būna patvarūs.

Katijono Fe^{3+} valentinio elektronų sluoksnio elektronų konfigūracija:

$$4s^0 3d^2 3d^2 3d^1 3d^0 3d^0 4p_x^0 4p_y^0 4p_z^0$$
$$\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \downarrow$$

Geležies(III) katijono valentiniame elektronų sluoksnyje yra šešios tuščios elektronų orbitalės, galinčios prisijungti šešis ligandus ir sudaryti oktaedrinės struktūros kompleksą. Tačiau kompleksinio jono suminis elektronų skaičius (23 + 12 = 35) yra lygus 35. Toks skaičius neatitinka kilniųjų dujų elektronų konfigūracijos ($_{36}$Kr) ir sudarytas kompleksas turėtų būti ne toks patvarus.

Kompleksų geometrija priklauso nuo kompleksadario koordinacinio skaičiaus :

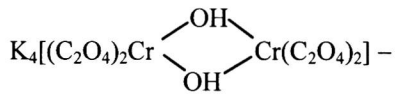
Centrinio atomo koordinacijos skaičius	Komplekso formulė	Struktūra
2	$[M(:L)_2]$	Linijinė
3	$[M(:L)_3]$	Plokščiasis trikampis
4	$[M(:L)_4]$	Tetraedras arba plokščiasis kvadratas
5	$[M(:L)_5]$	Trigoninė bipiramidė
6	$[M(:L)_6]$	Oktaedrinė

Prie kompleksadario prisijungę vienodos sudėties ligandai sudaro taisyklingos geometrinės formos kompleksą. Kai prie kompleksadario būna prisijungę skirtingos cheminės sudėties ligandai, jų sudarytas kompleksas gali būti nevisiškai taisyklingos geometrinės formos.

Kompleksadario koordinacijos skaičius priklauso nuo centrinio atomo ir ligandų jonų spindulių santykio: r_k/r_{lig}. Kai šis santykis mažesnis negu 0,155, kompleksadario koordinacijos skaičius negali būti didesnis už 2. Tada kompleksas turi linijinę struktūrą. Kai šis santykis mažesnis negu 0,225, koordinacijos skaičius yra mažesnis negu 3, o kai jis mažesnis negu 0,414, koordinacijos skaičius yra mažesnis negu 4. Kompleksas, kurio koordinacijos skaičius 3, turi plokščiojo trikampio, o kurio koordinacijos skaičius 4, – plokščiojo kvadrato arba tetraedro struktūrą. Kai kompleksadario ir ligandų spindulių santykis yra 0,414–0,732, kompleksadario koordinacijos skaičius lygus 6, o kompleksas yra oktaedrinės struktūros.

Nomenklatūra. Tarptautinė grynosios ir taikomosios chemijos nomenklatūros komisija (*JUPAC*) pasiūlė neorganinių junginių nomenklatūros projektą, pagal kurį vardijant junginius reikia laikytis tokio nuoseklumo.

1. Pirma vardijamas katijonas, o paskui anijonas.
2. Kompleksadario oksidacijos skaičius žymimas skliausteliuose romėniškais skaitmenimis.
3. Neutralus kompleksas vadinamas taip kaip molekulė, pavyzdžiui, diamindichloroplatina – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Ligandas vadinamas su galūne „o“, pavyzdžiui: (akvo – H_2O, fluoro – F^-, ciano – CN^-, nitro – NO_2^-, tiociano – SCN^-, karbonato – CO_3^{2-} ir t. t.).
4. Ligandų skaičius komplekse nurodomas graikų kalba: di-, tri-, tetra-, penta-, heksa-, hepta-, okto-, nona-, deka-, undeka-, dodeka- ir t. t. Priešdėlis mono- nenaudojamas.
5. Kompleksas vadinamas ir užrašomas vienu žodžiu, pavyzdžiui: diaminodibromoplatina $[Pt(NH_3)_2Br_2]$, akvapentaaminokobalto(III) chloridas $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3$.
6. Pradžioje nurodomas komplekso neutralus, o paskui neigiamas ligandas, pavyzdžiui, tetraaminodinitrokobalto(III) nitratas $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$.
7. Sudėtingos sudėties ligandų skaičius komplekse nurodomas priešdėliais bis-, tris-, tetrakis-, o sudėtingo ligando pavadinimas rašomas skliausteliuose. Pavyzdžiui, dichloro – bis –(etilendiamino) kobalto(III) nitratas $[Co(en)_2Cl_2]NO_3$.
8. Prieš du kompleksadarius jungiantį ligandą rašoma graikų raidė μ. Tokie tilteliniai ligandai nurodomi pavadinimo pabaigoje. Pavyzdžiui,



kalio tetraoksalato-μ-dihidroksochromatas(III).

9. Katijoniniai kompleksai vadinami nuosekliai nurodant ligandų skaičių ir rūšį graikų skaitvardžiu, lietuviškai – kompleksadarį, paskui nurodomas jo oksidacijos laipsnis ir sudaroma druska, pavyzdžiui: $[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$ – pentaaminokarbonatokobalto(III) chloridas, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ – tetraakvadichlorochromo(III) chloridas, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ – tetraaminodinitrokobalto(III) chloridas.
10. Anijoniniai kompleksai vadinami nuosekliai nurodant paprastą katijoną, ligandų skaičių ir rūšį, kompleksadarį lotynų kalba su galūne – „atas“ ir jo oksidacijos laipsnį, pavyzdžiui, $K[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ – kalio diaminotetrarodanochromatas(III). Anijonuose kompleksadaris vadinamas lotynišku vardu. Pavyzdžiui, Cu – kupratas, $[CuCl_4]^{2-}$ – tetrachlorokuprato(II) anijonas, Fe – feratas, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ – heksatiocianoferato(III) anijonas, Au – auratas, $[Au(OH)_4]^-$ – tetrahidroksoaurato(III) anijonas, Ag – argentatas, $[AgCl_2]^-$ dichloroargentato(I) anijonas, Sb – antimonatas, $[Sb(OH)_6]^-$ – heksahidroksoantimonato(V) anijonas, Sn – stanatas, $[SnS_3]^{2-}$ –tritiostanato(IV) anijonas ir t. t.
11. Neutralūs kompleksai vadinami nuosekliai nurodant neutralias molekules, neigiamus jonus ir kompleksadario metalą, pavyzdžiui: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – diaminodichloroplatina, $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ – triaminotrichlorokobaltas(III), $[Pt(py)_4]_2[Fe(CN)_6]$ – tetrakis(piridino)platinos(II) heksacianoferatas(II). Izomerų pavadinimuose pridedami priešdėliai „cis-“ arba „trans-“. Tilteliniai ligandai žymimi graikų raide. Dvi tiltelių grupės vadinamos priešdėliu „di-μ“, pavyzdžiui,
$[(NH_3)_5\ Cr - OH - Cr\ (NH_3)_5]Br_5$ - μ - hidroksobis(pentaamino)-chromo(III) bromidas;
$[C_2O_4)_2Cr{-}(OH)_2{-}Cr(C_2O_4)_2]^{4-}$ – di-μ -hidroksotetraoksalodichromato(III) anijonas.

Kompleksinių junginių klasifikacija. Kompleksų klasifikacija remiasi kompleksų sudėtimi ir savybėmis.

1. ***Pagal komplekso išorinę sferą*** skirstomi į: kompleksines rūgštis (pavyzdžiui, $H_2[SiF_6]$, $H[BF_4]$ ir t. t.), kompleksines bazes (pavyzdžiui, $Na[Al(OH)_4$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ir t. t.) ir kompleksines druskas (pavyzdžiui, $[K_3[Fe(CN)_6]$, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ ir t. t.).
2. ***Pagal ligandų tipą*** kompleksai skirstomi į akvakompleksus (ligandai yra vandens molekulės, pavyzdžiui, $[Co(OH_2)_6]SO_4$), hidroksokompleksus (ligandai yra hidroksido jonai, pavyzdžiui, $[Na[Cr(OH)_4])$,

amoniakatus (ligandai yra amoniako molekulės, pavyzdžiui, $[Ag(NH_3)_2]Cl$), acidokompleksus, kai ligandai yra rūgščių liekanos, pavyzdžiui, $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

3. ***Pagal komplekso krūvį*** skirstomi į katijoninius, pavyzdžiui, $[Co(NH_3)_6]SO_4$; anijoninius, pavyzdžiui, $Li[AlF_4]$; neutralius, pavyzdžiui, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; neutralius sudėtingus dikompleksus, sudarytus iš kompleksinio katijono ir kompleksinio anijono, pavyzdžiui, $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$.
4. ***Pagal kompleksadarių skaičių*** kompleksai vadinami vienbranduoliais ir daugiabranduoliais arba polibranduoliais. Tarp savęs kompleksadariai jungiasi tilteliais per hidroksido, halogenidų ir kt. jonus.
5. Dar yra žinomi ***cikliniai*** ir ***acikliniai***, ***chelatiniai*** ir ***intrakompleksiniai*** junginiai. Prie kobalto(III) katijono bidendatiniu būdu prisijungę trys oksalato anijonai sudaro veidrodinio tipo trikarbonatokobalto(III) ciklinį kompleksinį anijoną, $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$.

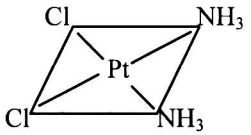
Intrakompleksiniuose junginiuose ligandų skaičius yra didesnis už jo koordinacijos skaičių. Pavyzdžiui, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ turi $[Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$ ir $[Fe(OH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$ struktūras. Prie kompleksadario prisijungus bidendatiniams arba polidendatiniams ligandams ir susidarius žiedinei struktūrai, gaunami chelatai (gr. *chelai* – vėžio žnyplės). Chelatus sudaro ligandai etilendiaminas, etilendiaminotetraacto rūgšties anijonas (trilonas B) ir kt. ligandai, kurie kompleksadarį apkabina lyg žnyplėmis.

Koordinacinių junginių izomerija. Viena priežasčių, dėl kurių koordinacinių junginių chemija yra labai sudėtinga, – jų izomerinių formų įvairovė ir jų atsiradimo būdai. Vienodos kokybės ir kiekybinės sudėties, bet skirtingos sandaros medžiagos vadinamos izomerais (gr. *isos* – lygus, *meros* – dalis). Izomerija – tai reiškinys, kai vienodos sudėties ir vienodos molinės masės molekulių fizikinės ir cheminės savybės skiriasi dėl atomų arba jų grupuočių nevienodo pasiskirstymo molekulėje arba dėl jų nevienodos erdvinės orientacijos. Ypač daug izomerų susidaro, kai prie kompleksadario prisijungia skirtingi ligandai. Toks reiškinys vadinamas stereoizomerija. Stereoizomerai skirstomi į geometrinius ir optinius. Be stereoizomerijos, dar yra jonizacinė (joninė), solvatinė (hidratinė), druskinė, koordinacinė izomerija, polimerija bei kitokių rūšių izomerija.

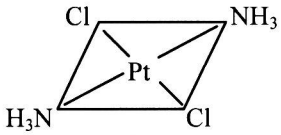
Geometriniai arba *erdviniai izomerai* gaunami tada, kai, pavyzdžiui, ML_2X_2 tipo komplekso vidinėje sferoje skiriasi ligandų padėtis vienas kito atžvilgiu. Tokie izomerai vadinami cis-izomerais ir trans-izomerais. Šių izomerų skiriasi ne tik cheminės savybės, bet ir spalva bei tirpumas.

Paprasčiausias geometrinio izomero pavyzdys yra plokščias kvadratinis kompleksas, kuriame centrinis jonas M^{n+} – kompleksadarys yra kvadrato cen-

tre, o kvadrato kampuose išsidėstę keturi L_2X_2 ligandai. Pavyzdžiui, tokius izomerus sudaro diaminodichloroplatina $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:

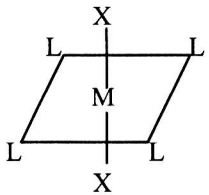


cis-izomeras
(oranžiniai kristalai)

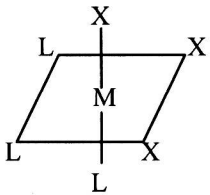


trans-izomeras
(geltoni kristalai)

Iš oktaedrinių kompleksų labai svarbūs yra ML_4X_2 ir ML_3X_3 cis-izomerai ir trans-izomerai:

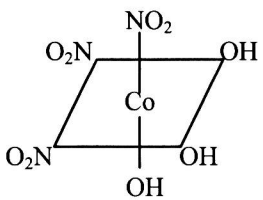


trans-izomeras

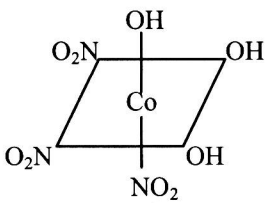


cis-izomeras

Du geometrinius ML_3X_3 tipo kompleksinius izomerus sudaro trihidroksotrinitrokobalto (III) jonas:



cis-izomeras

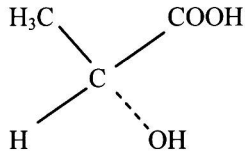


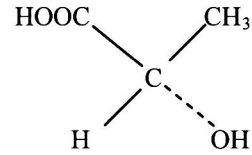
trans-izomeras

Izomerų, t. y. ligandų išsidėstymo variantų, skaičius priklauso nuo komplekso sandaros ir nuo skirtingų ligandų skaičiaus. Jeigu visi šeši ligandai vienodi (ML_6) arba tik vienas jų yra skirtingas (ML_5X), geometrinių, arba erdvinių, izomerų nėra.

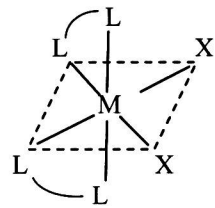
Optiniai izomerai vienas nuo kito skiriasi optiniu aktyvumu. Optiškai aktyvios medžiagos gali sukti šviesos spindulio poliarizacijos plokštumą. Vieni optiniai izomerai šią plokštumą suka į kairę, kiti – į dešinę. Pirmieji vadinami *l* izomerais, antrieji – *d* izomerais. Optiniais izomerais gali būti tik tokios medžiagos, kurių molekulės neturi nė vienos simetrijos plokštumos, t. y. nėra plokštumos, kuri dalytų molekulę į dvi vienodas dalis. Tokios molekulės vadinamos enantiomerais arba optiniais antipodais. Optinius izomerus sudaro orga-

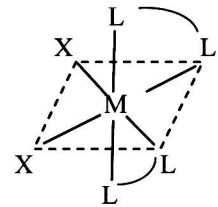
niniai junginiai, kuriuose tetraedrinis anglies atomas yra susijungęs su keturiomis skirtingomis grupėmis. Toks junginys yra, pavyzdžiui, pieno rūgštis:

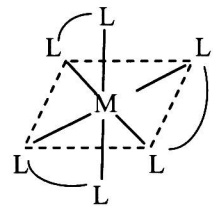


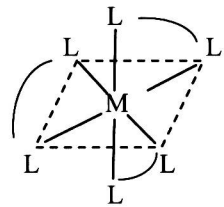


Optinis izomeras yra lyg veidrodinis antrojo optinio izomero vaizdas, todėl dažnai vadinamas veidrodiniu. Iš svarbesnių enantiomerinių oktaedrinių kompleksų pažymėtini tie, kurie turi du $M(L–L)_2X_2$ arba tris $M(L–L)_3$ bidendatinius ligandus:









Daugėjant kompleksuose nevienodų ligandų, sparčiai daugėja ir stereoizomerų.

Jonizacinių izomerų molekulinė formulė yra vienoda, bet tokių kompleksinių junginių vidinėje ir išorinėje sferoje būna nevienodai pasiskirstę rūgšties likučiai (jonai). Pavyzdžiui, disocijuojant vandenyje tamsiai raudonam kompleksiniam junginiui $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ ir raudonam $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$, susidaro skirtingi anijonai: pirmuoju atveju – sulfato, antruoju – bromido. Į pirmojo junginio tirpalą pridėjus bario druskų, iškrinta baltos $BaSO_4$ nuosėdos, o į antrojo junginio tirpalą pridėjus sidabro nitrato, iškrinta gelsvos AgBr nuosėdos. Tai rodo, kad kompleksinių katijonų koordinacinės formulės yra teisingos. Kiti šio tipo izomerų pavyzdžiai:

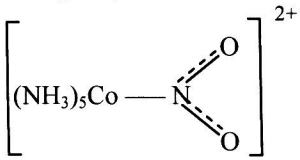
$$[Pt(NH_3)_3Br]NO_2 \quad \text{ir} \quad [Pt(NH_3)_3(NO_2)]Br,$$

$$[Co(en)_2(NCS)_2]Cl \quad \text{ir} \quad [Co(en)_2Cl(NCS)]NCS.$$

Solvatiniai (hidratiniai) izomerai susidaro tada, kai neutralios tirpiklio (vandens) molekulės nevienodai pasiskirsto vidinėje ir išorinėje kompleksinio junginio sferoje. Panagrinėsime tris chromo(III) chlorido hidratinius izomerus: pilkai mėlyną $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, šviesiai žalią $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ ir tamsiai žalią $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Pirmasis izomeras, dehidratuojamas sieros rūgštimi, sudėties nekeičia, antrasis atiduoda vieną, trečiasis – dvi molekules vandens. Įpylus į šių izomerų tirpalus sidabro nitrato tirpalo pertekliaus, vienam moliui izomero atitinkamai iškrinta 3, 2 ir 1 molis sidabro chlorido. Toks nevienodas vandens molekulių prisijungimas rodo, kad skiriasi hidratinių izomerų struktūra. Vienu atveju vanduo įeina į komplekso vidinę sferą, kitu atveju dalį H_2O molekulių sudaro kristalizacinis vanduo.

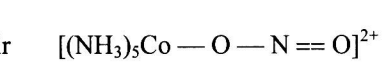
Būdingi hidratiniai izomerai yra kobalto kompleksai $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ ir $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$. Viename izomere H_2O yra kristalizacinis vanduo, o kitame jis įeina į akvakompleksą.

Druskinė izomerija – tai ligandų ryšio izomerija, nes kai kurie monodentatiniai ligandai gali koordinuotis prie kompleksadario dviem skirtingais atomais. Šio tipo izomerus sudaro ligandai, turintys du skirtingus atomus su elektronų poromis. Pavyzdžiui, NO_2^- jonas su centriniu atomu gali jungtis per azotą arba per deguonį:



nitro

ir



nitrito

Rodanido jonas taip pat gali koordinuoti skirtingai – per azoto arba per sieros atomus:

$$[(CO)_5Mn - SCN]^+ \quad \text{ir} \quad [(CO)_5Mn - NCS]^+.$$

Sulfoksidai ($R_2S = O$) gali koordinuoti per sieros arba deguonies donorinius atomus.

Koordinacinė izomerija būdinga junginiams, kurių ir katijonai, ir anijonai yra kompleksiniai. Tokiems bikompleksams pasikeitus ligandais ir susidaro izomerai. Pavyzdžiui:

$$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] \quad \text{ir} \quad [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6],$$

$$\underset{\text{violetinis}}{[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]} \quad \text{ir} \quad \underset{\text{žalias}}{[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]}.$$

Kompleksų susidarymas aiškinamas valentinių ryšių (VR), kristalinio lauko (KL) ir molekulinių orbitalių (MO) teorijomis.

Kompleksų susidarymo ***valentinių ryšių VR*** teorija pripažįsta beveik visus kovalentinio ryšio susidarymo teiginius, pasiūlytus Dž. Liuiso, L. Polingo, V. Heitlerio, F. Londono, Dž. Sleiterio. Šiuos teiginius N. Sidžvikas pritaikė kompleksinių junginių susidarymui paaiškinti. N. Sidžviko teigimu, koordinacinis ryšys skiriasi nuo kovalentinio ryšio tuo, kad kompleksadarys prijungia iš ligandų ne pavienius elektronus, o nepadalytą elektronų porą. N. Sidžvikas teigė, kad, sudarydami kompleksus, metalų katijonai iš ligandų prijungia tiek elektronų porų, kad sudarytų to periodo kilniųjų dujų elemento elektronų konfigūraciją. Pavyzdžiui, susidarant $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ kompleksui, kobalto katijonas Co^{3+} turi 27 – 3 = 24 elektronus. Toks jonas iš šešių vandens molekulių prisijungia šešias elektronų poras arba 12 elektronų. Tada kobalto katijonas turi 24 + 12 = 36 elektronus. Tokį elektronų skaičių turi kriptono atomas.

Sudarydamas kompleksinius jonus, kompleksadarys naudoja koordinacinių ryšių hibridizacijos mechanizmą, ligandų geometrinį išsidėstymą. Apie kompleksadarį ligandai išsidėsto taip, kad tarp jų būtų mažiausia sąveika ir didžiausias atstumas. Tuo aiškinama sudarytų kompleksų taisyklinga erdvinė struktūra.

Valentinių ryšių teorija negalėjo paaiškinti kompleksadario ir ligandų tarpusavio sąveikos, optinių bei magnetinių savybių. H. Bethe (1929 m.) pasiūlė kristalinio lauko KL susidarymo teoriją, kurioje teigiama, kad tarp taškinių kompleksadario ir ligandų yra elektrostatinė sąveika ir, kad atomų *d* elektronai turi vienodą energiją ir vienodas savybes tik tada, kai jie būna izoliuoti. Kai kompleksadariai sudaro kompleksus su *d* elektronais, šie elektronai ligandų laukuose skaidosi į mažesnės $d_{xy}d_{xz}$ ir d_{yz} arba t_{2g} (jos dar žymimos d_ε) ir didesnės d_{z^2} ir $d_{x^2-y^2}$ arba e_g (žymimos d_γ) energijos elektronų grupes. Elektronais užsipildant *d* elektronų orbitalėms, pradžioje pildosi mažesnės energijos $d_{xy}d_{xz}$ ir d_{yz} elektronų orbitalės, o tik po to didesnės energijos d_{z^2} ir $d_{x^2-y^2}$ orbitalės.

Susidarant plokščiojo kvadrato struktūros kompleksui, hibridizacijos procese dalyvauja $d_{x^2-y^2}$, *s*, p_x ir p_y elektronų orbitalės. Tetraedrinės struktūros kompleksas susidaro dalyvaujant s, p_x, p_y ir p_z elektronų orbitalėms, o oktaedrinės struktūros kompleksas – dalyvaujant d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, *s*, p_x, p_y ir p_z orbitalėms.

Kompleksiniai jonai dažniausiai būna spalvoti, nes jie absorbuoja regimosios spektro dalies bangų ilgius. Kompleksų spalvotumas priklauso nuo ligandų laukų poveikio kompleksadario *d* elektronams, jų skaidos parametrui Δ. Spalvotų jonų *d* elektronų pasluoksnyje yra tuščių elektronų orbitalių arba neporinių elektronų. Nustatyta ligandų poveikio kompleksadarių *d* elektronų skaidos parametrui Δ spektrocheminė eilė:

Mn(II) < Co(II) = Ni(II) < Fe(II) < Cr(III) < Co(III) < Mn(IV) < Mo(III) < Rh(III) < Ir(III)

Didėjant kompleksadario jono krūviui, jo skaidos parametras didėja. Ligandų įtaka kompleksadario skaidos parametrui pasiskirsto tokia tvarka:

$$J^- < Br^- < Cl^- = SCN^- < F^- < HO^- < H_2O < CN^- < NH_3 < NO_2^-.$$

Kompleksų struktūros iškrypimus gali sukelti kristalinio lauko stabilizacijos energija (KLSE). Centriniai atomai, sudarydami kompleksus, stengiasi ligandus išdėstyti taip, kad jų sąveika būtų mažiausia, t. y. kad jie turėtų labiausiai stabilizuotą energiją. Kompleksadario ir ligandų tarpusavio ryšio energijos padidėjimas vadinamas kristalinio lauko stabilizacijos energija. Ji priklauso nuo kompleksadario *d* elektronų išsidėstymo:

	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d elektronai:	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
KLSE :	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	1,8	1,2	0,6	0

Netolygus *d* elektronų orbitalių pasiskirstymas turi įtakos ligandų tarpusavio atstūmimui. Tam turi įtakos ir ligandų cheminė prigimtis. Todėl kompleksų geometrinė struktūra priklauso nuo KLSE. Kai ligandų kristalinio lauko skaidos energija Δ yra didelė, komplekso centrinis atomas ketvirtąjį elektroną porina į d_{xy} orbitalę ir nesistengia nugalėti ligando energijos lauko. Tada kompleksas turi mažiau sukinių, silpnas paramagnetines savybes. Stiprių laukų ligandai priverčia kompleksadarius pirmuosius šešis *d* elektronus įkelti į d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} elektronų orbitales (po du elektronus), o tai didina jų diamagnetizmą (magnetiniame lauke neįgauna išliekamojo magnetizmo) ir mažina paramagnetizmą, pavyzdžiui, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ komplekse. Septintasis d-elektronas turi skverbtis į aukštesnio energijos lygmens d_{z^2} arba $d_{x^2-y^2}$ elektronų orbitales.

Kristalinio lauko teorija paaiškina kompleksų redokso savybes. Pavyzdžiui, vandeniniuose tirpaluose paprastas Co(III) katijonas yra stiprus oksidatorius. Jo redokso potencialas $E^0 = 1{,}82$ V. Todėl $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ kompleksai nepatvarūs ir stengiasi redukuotis iki $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ kompleksų. Kobalto(III) kompleksiniai cianidai ir amoniakatai yra gerokai patvaresni:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} \quad E^0 = 0{,}1 \text{ V};$$

$$[Co(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Co(CN)_6]^{4-} \quad E^0 = -0{,}83 \text{ V}.$$

Redokso potencialai rodo, kad cianidinis kompleksas yra patvaresnis negu amoniakatinis.

Kompleksadario sudaryto komplekso patvarumą galima įvertinti pagal jo elektroninę konfigūraciją.

Susidarant Co^{3+} katijono kompleksadariui, hibridizacijos metu *d* elektronai sustumiami į pirmąsias tris *d* elektronų orbitales. Valentiniame elektronų sluoksnyje likusios šešios tuščios elektronų orbitalės yra panaudojamos vidinės hibridizacijos procese, susidarant oktaedrinės struktūros kompleksui. Toks kompleksas būna patvarus ir turi kovalentinio komplekso savybių. Katijono Co^{2+} kompleksadario septyni *d* elektronai po hibridizacijos užima keturias *3d* elektronų orbitales. Likusios penkios tuščios elektronų orbitalės vidinės hibridizacijos principu negali sudaryti oktaedrinio komplekso. Todėl toks katijonas paprastai sudaro plokščiojo kvadrato kompleksą, kurio koordinacijos skaičius 4, arba oktaedrinį kompleksą, tačiau dalyvaujant tolimesnio (*4d* energijos polygmenio) sluoksnio (išorinės hibridizacijos) valentiniams elektronams.

Kompleksų susidarymo kristalinio lauko teorija panaudoja elektrostatinės sąveikos ir valentinių ryšių teorijos pagrindinius teiginius, juos papildydama teiginiais, leidžiančiais paaiškinti kompleksų optines ir magnetines savybes.

Molekulinių orbitalių MO teorija (Leonardo ir Džonso, 1929 m.) plačiai taikoma paprastų junginių susidarymui paaiškinti. Ji teigia, kad, iš atomų susidarant molekulėms, elektronų orbitalės persigrupuoja į molekulines elektronų orbitales ir atomai netenka savo individualių savybių. Atomai, jungdamiesi į molekules, išskaido savo elektronų orbitales į: a) skiriančiąsias (didesnės energijos), b) nejungiančiąsias (vidutinės energijos) ir c) jungiančiąsias (mažesnės energijos). Kuo daugiau atomai turi jungiančiųjų elektronų orbitalių, tuo daugiau sudaro tokių jungčių, tuo stipresni būna junginius. Van Fleko teigimu ligandų valentiniai elektronai užima lokalizuotas padėtis šalia kompleksadario branduolio. Sudaryti koordinaciniai ryšiai išsidėsto simetriškai linijose, jungiančiose ligandų ir kompleksadario centrus, ir atlieka molekulių orbitalių bangų funkcijas.

Pastaruoju metu kompleksų susidarymui aiškinti plačiai taikoma ligandų lauko teorija. Ji tiksliau įvertina kompleksadario ir ligandų tarpusavio sąveiką. Toje teorijoje ligandai skirstomi į silpno lauko (mažos skaidos) ir stipraus lauko (stiprios skaidos) ligandus. Daug dėmesio skiriama ligandų lauko poveikiui kompleksadario valentiniams elektronams ir kompleksadario krūvio įtakai ligandams.

Kompleksų pagrindinės savybės: a) rūgštinės-bazinės; b) oksidacinės-redukcinės; c) kompleksų patvarumo; d) tirpumo tirpikliuose.

Kompleksų ir paprastų junginių rūgštinės savybės aiškinamos remiantis tomis pačiomis (Sv. Arenijaus, J. Brenstedo, T. Lauri, P. Pfefferio, Pirsono) teorijomis. Dažniausiai taikomos J. Brenstedo, T. Lauri ir Pirsono teorijos. Pagal šias teorijas rūgštys yra protonų donorai, o bazės – protonų akceptoriai. Pirsonas rūgštis ir bazes skirsto į ***kietąsias*** ir ***minkštąsias***. Kietosios rūgštys geriau reaguoja su kietosiomis bazėmis ir atvirkščiai.

Kompleksadariai su protonų turinčiais ligandais (H_2O, NH_3 ir t. t.) yra katijoninės rūgštys:

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH_2)_5OH]^{2+} + H_3O^+.$$

Tokių kompleksų vandeninių tirpalų rūgšti terpė susijusi su jų nurodyta pusiausvyra.

Medžiagų rūgštinių ir bazinių savybių kriterijumi laikomas jų joninis (*Z/R*) potencialas. Kompleksinės daugiavandenilės rūgštys ir daugiahidroksidės bazės disocijuoja stadijomis. Jų geba disocijuoti išreiškiama disociacijos konstantomis, kurios vadinamos komplekso nepatvarumo konstantomis.

Kompleksų gebą oksiduotis arba redukuotis galima išreikšti jų redokso potencialo dydžiu:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oks]}{[Red]}.$$

Kompleksų redokso potencialams didelę įtaką turi kompleksadario normalinis redokso potencialas E^0, oksiduotos [Oks] bei redukuotos [Red] formų koncentracijos, jų hidratacija ir hidratacijos energijos dydis. Redokso reakcijos pusiausvyra nustatoma taip:

$$\lg K = \frac{nFE}{2{,}303RT} = \frac{nE^\circ}{0{,}059} \text{ arba } \lg K = \frac{n(E^\circ_{oks} - E^\circ_{red})}{0{,}059}.$$

Redokso reakcijos, kurių metu kompleksų koordinacijos skaičius nekinta, vyksta palyginti greitai. Kai kompleksų redokso procese koordinacijos skaičius ir struktūra kinta (reikia suardyti pradines struktūras, sudaryti naujus kompleksus su kitokiu cheminių ryšių skaičiumi), redokso reakcijos vyksta lėčiau. Dažnai tokios reakcijos būna negrįžtamos. Kai redokso procese ligandų skaičius padidėja, toks procesas vadinamas oksidacinio prisijungimo reakcijomis. Priešingo tipo reakcijos vadinamos redukcinio eliminavimo (atskėlimo) reakcijomis. Komplekso vidinės sferos molekulių ir jonų savybės iš esmės skiriasi nuo neutraliųjų molekulių arba paprastų druskų jonų savybių. Pavyzdžiui, koordinuoto nitrito NO_2^- jono permanganato jonas oksiduoti negali.

Kompleksiniai junginiai vandeniniuose tirpaluose disocijuoja į paprastus ir kompleksinius jonus. Patvarūs kovalentiniai kompleksai vandeniniuose tirpaluose disocijuoja mažai, o nepatvarūs – joniniai disocijuoja daug geriau. G. Taubė iškėlė mintį, kad patvarūs kompleksai susidaro koordinacinių ryšių vidine hibridizacija, o nepatvarūs – išorine. N. Sidžvikas teigė, kad patvarių kompleksų kompleksadario ir ligandų elektronų suma sutampa su to periodo kilniųjų dujų elemento elektronų skaičiumi. N. Sidžviko teiginys apie 80 %

atvejų pasitvirtina. Kompleksų patvarumas nusakomas kompleksinio jono disociacijos konstanta, kuri vadinama to jono nepatvarumo konstanta. Tokios konstantos randamos žinynų lentelėse. Kompleksų disociacijos konstantas galima apskaičiuoti.

Susidarant akvakompleksams, sumažėja vandens molekulėse elektronų tankis (kompleksadariui perduodama elektronų pora) ir ryšio tvirtumas. Susidarius $[Cu(OH_2)_4]SO_4$ kompleksiniam junginiui, išsiskiria šiluma ir pakinta spalva.

1.6.5.4. Polimeriniai junginiai

Visos medžiagos yra sudarytos iš įvairaus dydžio ir įvairios formos molekulių. Polimerinių junginių molekulės būna sudarytos iš milžiniško skaičiaus atomų. Susidarant tokioms milžinėms molekulėms, ypatingą vaidmenį vaidina anglies, silicio, fosforo ir kitų elementų atomai. Tie elementai sudaro molekules, turinčias šimtus tūkstančių arba net milijonus atomų.

Iš didelio skaičiaus atomų sudarytos molekulės vadinamos stambiamolekulėmis. Daugelis jų yra polimerai. Tačiau ne visos stambiamolekulės medžiagos yra polimerinės. Pavyzdžiui, baltymas yra stambiamolekulė medžiaga, bet jis nėra polimeras. Polimero (graikų *poli-* daug ir *meros-* dalis) molekulės susidaro prisijungiant vienai prie kitos monomerų molekulėms. Polimeras primena grandinę, sudarytą iš daugelio atskirų grandžių. Pavyzdžiui, plastinės masės polietileno molekulė sudaryta iš didelio skaičiaus mažų etileno $CH_2 = CH_2$ molekulių. Polimeruose atskiras monomerų molekules jungia tvirtos cheminės jėgos. Būdinga polimerų savybė yra jų struktūros elastingumas – lankstumas, nes jos yra sudarytos iš lanksčių grandinių. Polimerams yra būdingas tvirtumo ir lankstumo savybių derinys.

Prie polimerinių priskirtinos ir nemaža neorganinių medžiagų: žėručiai, asbestas, hidroaliumosilikatai – ceolitai ir kitos medžiagos. Kuo daugiau polimero molekulė turi grandžių, tuo daugiau ji gali sąveikauti su kitomis molekulėmis. Didelis grandžių skaičius polimero molekulėje leidžia jam prarasti atskirą struktūros grandinę, bet ne atskirą molekulę.

Daugelį polimerų sukuria gamta. Tai medvilnė, vilna, natūralus kaučiukas, mediena ir t. t. Tokių medžiagų yra nedaug ir jų savybių keisti negalime. Chemikai sukuria norimų savybių sintetinius polimerus ir tas savybes gali keisti. Sintetinių polimerų savybės dažnai būna geresnės negu gamtinių analogų. Sintetiniai polimerai dažnai pakeičia nepilnaverčius metalus, tekstilės pluoštą, natūralų kaučiuką. Sintetinių polimerų šeima nuolat didėja ir gausėja jų vertingų savybių. Jie sėkmingai keičia gamtinius polimerus. Pavyzdžiui, pakeitus metalo vamzdžius polietileno vamzdžiais, užšalimas nekenkia, nes polimero

vamzdžio skersmuo padidėja; skaidrūs optiniai polimero lęšiai yra lengvi, elastingi ir labai tvirti.

Polimerų šeimoje nesunku išskirti keletą atskirų grupių. Toks skirstymas remiasi polimerų molekulės grandinės judrumu. Ilgos ir labai judrios polimerų molekulės lengvai tįsta ir juda viena kitos atžvilgiu, kaip kaučiukas. Nuo – 60 °C iki +150 °C temperatūros jie yra labai tamprūs, elastingi ir minkšti. Tempiant polimerus, pradinis ilgis padidėja kelis kartus, bet jie nenutrūksta. Tokių polimerų judrumas paaiškinamas nedidele tarpmolekuline sąveika.

Plastinių masių molekulių judrumas yra nedidelis. Jų molekulės nelanksčios, kietesnės, tempiamos menkai pailgėja. Plastinės masės yra kieti, tvirti ir stangrūs kūnai. Jie minkštėja tik aukštoje temperatūroje. Žemoje temperatūroje plastinės masės yra trapios.

Antrąją polimerų grupę sudaro sintetiniai pluoštai. Prie šios grupės priskiriami polimerai, kurie aukštoje temperatūroje sudaro orientuotus tvirtus iš anksto pasirinktų savybių siūlus. Šios grupės polimerai minkštėja aukštoje temperatūroje.

Trečiąją polimerų grupę sudaro sintetiniai lakai ir dažai. Tiems polimerams būdinga adhezija su medžiu, metalu ir stiklu. Jie atsparūs mechaniniams poveikiams, aukštai temperatūrai ir drėgmei.

Tokia polimerų klasifikacija yra sąlyginė. Plėtojantis stambiamolekulių junginių chemijai, ši klasifikacija darosi neracionali. Jau dabar yra daug polimerų, kurių savybės tokios pat kaip plastinių masių ir sintetinių pluoštų. Žinoma daug polimerų, turinčių kaučiuko ir plastinių masių savybes.

Polimerų gavimo būdai. Pagrindinis ir tipiškas polimerų gavimo būdas yra polimerizacijos, t. y. monomerų jungimosi į polimerus, reakcija. Ar visos molekulės gali polimerizuotis? Ne, ne visos. Tai susiję su molekulių struktūra ir tarpatominių ryšių molekulėje pobūdžiu. Molekulės, kurių atomų tarpusavio ryšiai yra prisotinti, polimerizuotis negali. Kai molekulėse tarpatominiai ryšiai neprisotinti, jie ne visi panaudojami, pavyzdžiui, etileno arba acetileno molekulėse, todėl jos gali polimerizuotis. Neprisotinti anglies atomų cheminiai ryšiai sudaro prielaidas molekulių polimerizacijai.

Grandininio pobūdžio polimerizacija vyksta vienoje molekulėje nutrūkstant dvigubajam arba trigubajam cheminiam ryšiui. Tada prie tokios molekulės prisijungia kita molekulė ir taip molekulės, toliau jungdamosi grandinės kryptimi, sudaro polimerinę molekulę.

Kai monomero molekulės jungiasi tarpusavyje ir sudaro ciklinę (žiedinę) struktūrą, turime kito tipo polimerizaciją. Dažnai žiedai sudaro tik nepatvarius darinius. Juos suardžius gaunamos linijinės struktūros, kurių galuose būna laisvų ryšių. Tai leidžia prijungti papildomą skaičių monomerinių molekulių, molekulių grandžių arba kitų pertrauktų žiedinių molekulių.

Polimerizuojantis molekulėms, susidaro daug įvairių sintetinių polimerinių medžiagų. Kitas monomerų jungimosi į polimerus būdas yra polikondensacijos reakcijos. Šiose reakcijose iš monomerų molekulių susidarant polimerams, išsiskiria šalutiniai reakcijos produktai – vanduo, vandenilio halogenidai, amoniakas ir t. t. Pastaruoju metu yra sukurta naujų būdų, kaip gauti norimų savybių polimerų.

Plastikai. Chemijos pramonėje žmogus naudoja mineralines, augalines ir gyvūnines žaliavas. Plėtojantis technikai, tokių žaliavų nebepakanka. Todėl dabar plačiai naudojamos dirbtinės ir sintetinės medžiagos, tarpe jų ir plastinės masės. Būdingas plastinių medžiagų bruožas – savybių įvairovė. Jos yra lengvos, nepaprastai tvirtos, elastingos ir stangrios. Pavyzdžiui, putplastis savo išvaizda panašus į kempinę, tačiau nepraleidžia vandens, yra puikus šilumos izoliatorius. Yra plastinių masių, kurios chemiškai atsparesnės už auksą ir platiną, pavyzdžiui, – fluorplastikas-4, arba teflonas. Jis nedega, nebrinksta vandenyje, nereaguoja su rūgštimis ir jų mišiniais, nepakinta –100 °C ÷ +300 °C temperatūroje.

Plastikai klijuojami ViAM-V-3 (fenolformaldehidinė derva, ištirpinta acetone) klijais. Plastikams klijuoti tinka epoksidinė derva BF-2, poliuretaniniai pU-2 klijai. Klijuojami paviršiai turi būti šiurkštūs.

Plastinės masės presuojamos, suvirinamos, tempiamos į juostas, pjaustomos ir frezuojamos. Jas galima dažyti ir iš jų gauti į dramblio kaulą, į gintarą panašius dirbinius. Jos dažnai būna nepakeičiamos technikoje, buityje ir medicinoje. Plastinės masės šiuo metu apsaugo metalus nuo korozijos, naudojamos gaminant dirbtinius brangakmenius, polimerinį betoną, polimerinį popierių, žaislus, buities įrankius, žemės ūkio įrenginių detales, automobilius ir lėktuvus, neaustines tekstilės medžiagas ir t. t.

Polimerai pradėjo naują epochą medžiagų istorijoje. Diegiant polimerus į gamybą ir buitį susidarė sąlygos techninei ir ekonominei revoliucijai. Plačios jų taikymo galimybes leidžia sutaupyti daug žaliavos. Miltelinė technologija labai supaprastina polimerų gamybos būdą, sukurtos beatliekės įvairių dirbinių gamybos technologijos. Polimerai plačiai naudojami taros dirbinių gamybai, terilono, sarano ir kitų plastinių masių plėvelių gamybai. Naudojant juos technikoje, žemės ūkyje ir buityje sutaupoma daug metalų ir medžio.

Gaminant polimerinius pluoštus, didžiausią ekonominį efektą duoda silicio organiniai polimerai. Juos panaudojant galima padidinti elektros variklių galią, ilgaamžiškumą, eksploatuoti juos aukštesnėje temperatūroje. Silicio organiniai junginiai naudojami kaip hidrofobinės medžiagos, padengiant stiklo taros vidinį paviršių ir t. t.

Plastų ateitis. Polimerų chemija – labai intensyviai besiplėtojanti mokslo ir technikos sritis. Mokslininkai nuolat ieško naujų polimerų, kurių savybės, tenkintų technikos reikalavimus. Technikai dažnai reikia labai tvirtų ir elastingų

medžiagų. Polimerai yra atsparūs įvairiai spinduliuotei, lengvai apdorojami ir pigūs. Dažnai vienam polimerui suteikiamos (įskiepijamos) kitų polimerų savybės. Pagrindinės polimerinės molekulės savybės dažnai būna pakeičiamos į polimerinę grandinę įterpus šonines šakas – grandis kito tipo molekulių. Molekulė, sudaryta iš skirtingų molekulių gabalų, įgauna įvairių savybių. Tokių polimerų gamyba primena medžių skiepijimą, kai į medžio vainiką įskiepijamos kitos rūšies medžių šakelės, pavyzdžiui, į obelį įskiepijamas kriaušės skiepūglis. Panašiai gaunami polimerų hibridai – kopolimerai. Į krakmolą įterpus polistirolo molekulių, gautas kopolimeras netirpsta nei vandenyje, nei organiniuose tirpikliuose.

Dvi molekulės susiuvamos įvairiais būdais. Termiškai apdorojus polimerą radioaktyviaisiais arba rentgeno spinduliais ar ultragarsu, nuo jo molekulės atplėšiamos pavienės molekulės arba atomai, sudaromi aktyvūs laisvų elektronų centrai. Tokie centrai po to panaudojami įterpti į grandines kitoms molekulių grandinėms arba tik grandims, suteikiančioms polimerui dalį savo savybių. Į polimero grandinę ne tik galima įskiepyti kitą polimerą, bet ir į organinį polimerą įskiepyti neorganines (metalų, kvarco ir kt.) medžiagas. Taip gaunami visiškai naujų savybių kopolimerai.

Be skiepijimo kopolimerizacijos yra žinomas ir blokinės kopolimerizacijos metodas. Šiuo metodu sintetinamos didelės molekulės iš taisyklingai besikaitaliojančių įvairių polimerų blokų. Taip gaminamas labai kietas ir atsparus trinčiai kaučiukas, tvirtesni sintetiniai pluoštai ir plastinės masės.

Skiepijimo ir blokinės kopolimerizacijos metodais dabar gaunamos norimų savybių polimerinės medžiagos. Kad padangų kordas nesisluoksniuotų, į pluoštą įskiepijama kitų polimerų ir monomerų ir taip pagerinamos jo savybės. Įskiepijus į nitroną kitą polimerą, jis lengvai nudažomas norima spalva. Polimeras paprastai skiepijamas norint padidinti jo elastingumą, patvarumą.

Šiuo metu plačiai taikomas katalizinės polimerizacijos metodas, leidžiantis gaminti taisyklingos molekulės struktūros izotaktinius polimerus. Šiuo metodu galima gauti polimerus gerokai žemesnėje temperatūroje ir mažesniame (net atmosferos) slėgyje. Izotaktinės struktūros polimerai yra labai patvarūs, jų kristalų ryšys būna stipresnis negu tarpmolekulinis ryšys. Katalizinės polimerizacijos pėdsakus matome natūralaus kaučiuko, celiuliozės ir baltymo struktūrose. Tiriant šį metodą galima suprasti gamtinių polimerų susidarymo procesų pobūdį.

Jau dabar yra nemažai padaryta kuriant polisiloksanus. Jų grandinėse yra grandžių, turinčių Si-O-Al, Si-O-B ir kitų grupių. Gauti cikliniai ir linijiniai polimerai, kurių lydymosi temperatūra 500÷600 °C. Perspektyvūs yra polimerai su neorganinių molekulių grandimis. Jų gamyba labai perspektyvi, nes žemėje aliuminis, silicis ir deguonis yra labiausiai paplitę elementai.

1.6.5.5. Jonitai

Didelis šiuolaikinės chemijos laimėjimas yra pramoninė jonitų gamyba ir jų panaudojimas daugelyje technologinių procesų. Naudojant jonitus iš rūdų išskiriami metalai, gėlinamas vandenynų ir jūrų vanduo, minkštinamas garo katilų vanduo. Jonitai naudojami medicinoje, maisto ir vaistų gamyboje, chemijos pramonėje ir žemės ūkyje granulių, membranų ir plėvelių pavidalu.

Vandenyje netirpūs jonitai. Jonitai yra kietos, vandenyje ir organiniuose tirpikliuose netirpios, gamtinės arba sintetinės medžiagos, galinčios pasikeisti su tirpalu katijonais arba anijonais. Tai sintetinės dervos, turinčios savo struktūroje aktyvių grupių. Jonų kaitos dervos dažniausiai suskyla į jonus ir išbrinkusios tampa laidžios elektros srovei.

Sintetinės dervos gaminamos naudojant stireną, divinilbenzolą, akrilinę arba metaakrilinę rūgštis, fenolį, formaliną, fenolio sulforūgštis ir t. t., turinčias aktyvių rūgščių arba šarminių grupių. Po sintetinių dervų polikondensacijos arba kopolimerizacijos gaunami naudoti tinkami jonitai. Pavyzdžiui, stirenas polimerizuotas su divinilbenzolu, turi tinklinę struktūrą, netirpstančią vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Jis padengiamas cheminiais junginiais, turinčiais aktyvių grupių. Kopolimerą padengus rūgščiomis aktyviosiomis grupėmis, gaunami katijonitai, o padengus bazinėmis grupėmis – anijonitai. Kopolimerus galima padengti ir amfoterinių savybių turinčiomis aktyviosiomis medžiagomis. Amfoteriniai jonitai vaidina ir katijonito, ir anijonito vaidmenį.

Šiuo metu gaminami grūdelių, membranų arba plėvelių pavidalo jonitai. Sferinės struktūros grūdelių jonitai yra patvarūs mechaniškai, o jų geometrinė forma sumažina hidraulinį pasipriešinimą skysčių srautams. Grūdeliai adsorbuoja tirpalų katijonus arba anijonus. Didelė jonitų adsorbcijos geba metalurgijoje panaudojama metalų katijonams iš tirpalų ir suspensijų išskirti.

Jonų kaitos membranos. Jonų kaitos membranomis elektriniame lauke atskiriamos medžiagos. Dažnai jonitai gali selektyviai iš tirpalų išskirti atskirus metalus arba jų grupes. Su metalais selektyvūs jonitai sudaro patvarius cheminius ryšius. Prie tokių jonitų priskiriami chelatiniai, kompleksus sudarantys sorbentai, gebantys sorbuoti tik vieną metalą arba organinę medžiagą.

Vandens valymas jonitais. Jūromis arba vandenynais plaukiojant didelėms žmonių grupėms, reikia daug gėlo vandens, todėl keleiviniuose laivuose yra vandens gėlinimo įrenginiai su jonitų membranomis. Tokia aparatūra galima per valandą pagaminti apie 380 litrų gėlo vandens.

Šiuo metu dideliu našumu gėlinamas mineralizuotas vandenynų vanduo, naudojant elektrodializės aparatus arba jonitines membranas. Jonų mainams atlikti naudojamos membranos, savo sudėtyje turinčios fiksuotų jonogeninių grupių, kurios lemia membranų teigiamą arba neigiamą krūvį. Tokios membranos vienus jonus praleidžia, o kitų nepraleidžia. Tai priklauso nuo jonogeninių

grupių koncentracijos membranose. Jose funkcinės grupės yra stiprių rūgščių liekanos arba amonio jonas. Efektyviausios membranos turi vienarūšių funkcinių grupių.

Jonų kaitos membranos gaminamos presuojant, kalandruojant, liejant ir t. t. Jonų kaitos membranos gaminamos iš funkcinių savybių turinčių medžiagų. Jos būna homogeninės, heterogeninės ir interpolinės.

Rusijoje sukurtos interpolimerinių jonitų membranos: ankalit-1, ankalit-2 ir kt., gaunamos 120 °C temperatūroje maišant mažo slėgio polietileno miltelius su dichloretanu arba epichlorhidrinu. Iš tokių masių formuojamos membranos mažai skiriasi nuo homogeninių membranų. Katijonitų membranos amberpleks-C-1 ir anijonitų membranos amberpleks-A-1 naudojamos medžiagoms išskirti iš mišinių.

Okeanų, jūrų ir daug druskų turinčiuose arteziniuose vandenyse dažnai būna apie 33 g/l druskų. Iš mineralizuoto vandens druskos dažnai šalinamos jonitais. Kol kas toks būdas yra gana brangus. Pigiau yra regeneruoti (ypač kosmonautikoje) šlapimo skystį. Geras efektas gaunamas taikant elektrodializę ir membranas. Vandens elektrodializei sunaudojama apie 3,5 ÷ 5,5 kWh/m^3 elektros srovės. Sudarant membraninius filtrus membranos dedamos kas 2 mm.

Pramoniniuose katijonituose kaip koaguliantai naudojamos aliuminio arba geležies(III) druskos, kurios po hidrolizės sudaro hidroksidus, turinčius gerų koaguliacinių savybių. Jonitų koaguliacinės savybės yra geresnės negu aliuminio ir geležies(III) hidroksidų. Jonitai netirpsta ir neužteršia vandens, o iš vandens sugeria net dažančiuosius (humusinius) junginius ir nuspalvina vandenį.

Jonitų koaguliantų ir flokuliantų tirpalai veikia efektyviau negu kietieji jonitai. Tirpieji jonitai yra pigesni, todėl jie dažnai keičia netirpiuosius jonitus. Tai svarbu, kai tirpieji jonitai naudojami brangiesiems metalams išskirti iš tirpalų arba dispersijų.

Membraninis valymas. Vandens valymo membranose yra rūgščių arba bazinių jonogeninių grupių, lemiančių jų teigiamą arba neigiamą krūvį. Membranos atstumia vienvardžius jonus ir praleidžia priešingo krūvio jonus. Taip membranos vienus jonus blokuoja, o kitus praleidžia. Membranų blokavimo efektą lemia jonogeninių grupių skaičius. Jų funkcinės grupės yra stipriųjų rūgščių liekanos arba amonio jonas. Efektyviausios yra homogeninės vienos funkcijos membranos, turinčios vienos rūšies funkcinių grupių.

Jonų kaitos membranos gaminamos presuojant, kalandruojant, liejant ant lygaus paviršiaus ir t. t. Dažniausiai naudojamos homogeninės, heterogeninės ir interpolimerinės jonų kaitos membranos.

Homogeninės jonų kaitos membranos gaunamos cheminiu būdu iš polietileno, polivinilchlorido, poliizobutileno, stireno kopolimerų. Jos yra gana stiprios ir laidžios (125÷400 Ω/cm) 0,5 M NaCl tirpale.

Šiuo metu dažniausiai naudojamos heterogeninės membranos. Jos yra paprastesnės ir gaminamos iš dervų, maišant 120 °C temperatūroje polietileno miltelius su dichloretanu arba epichlorhidrinu. Tokios membranos nuo homogeninių mažai skiriasi.

Skysti vandenyje tirpūs jonitai. Skysti jonitai yra efektyvūs koaguliantai, flokuliantai ir geresni negu kieti netirpūs jonitai. Jie yra linijinės struktūros, nedidelės molekulinės masės ir turi aktyvių funkcinių grupių. Ypač perspektyvūs yra selektyvieji jonitai, nusodinantys atskirus elementus arba elementų grupes, pavyzdžiui, Au, Ag, Pt, U, Ge, Ru, V ir kitus. Iš cianidinių tirpalų arba suspensijų jonitais išgaunami taurieji metalai. Iš tirpiųjų linijinės struktūros jonitų svarbūs yra vinilpiridino polimerai. Polikondensacinio tipo tirpieji jonitai gaminami iš pigių žaliavų, turinčių kompleksus sudarančių atomų arba atomų grupių.

Selektyvieji jonitai iš sudėtingų kompozicijų išskiria atskirus elementus. Selektyvieji jonitai su elementais sudaro stiprius cheminius ryšius. Prie tokių jonitų priskiriami kompleksus sudarantys chelatai ir sorbentai. Jie sorbuoja tik vieną metalą arba organinių medžiagų rūšį.

Jonitų koaguliacinės savybės yra geresnės negu geležies ir aliuminio hidroksidų. Jie yra ne tik koaguliantai, bet ir neužteršia vandens, nes jame netirpsta. Jonitai nusodina brangiuosius metalus (Pt, Au, Ag ir kt.) iš pramoninių nuotekų. Vandenyje tirpūs jonitai yra nusodinantys ir kompleksus sudarantys junginiai ir pakeičia netirpiuosius jonitus.

1.6.5.6. Neorganiniai polimerai

Gamtoje ir įvairių rišiklių, cementų gamyboje susiduriame su neorganinėmis polimerinėmis medžiagomis, kurių savybės iš esmės skiriasi nuo organinių polimerų savybių. Ir organiniuose, ir neorganiniuose polimeruose yra pasikartojančių vienodos sudėties, mažos molekulinės masės struktūrinių elementų – monomerų, kurie tarp savęs dažniausiai būna susiję kovalentiniais ryšiais. Organiniai polimerai susidaro polimerizuojantis (dvigubaisiais ryšiais) monomerams, o neorganiniai polijunginiai susidaro monomerams polikondensuojantis, ir šalia polimero susidarant mažos molekulinės masės junginiams. Nors organiniai ir neorganiniai polimerai turi daug vienodų savybių, tačiau kai kuriomis esminėmis savybėmis jie skiriasi.

Organinių polimerų struktūros grandinės būna sudarytos iš labai didelio skaičiaus monomerų. Tokios grandinės būna elastingos, lanksčios, bet nepatvarios termiškai. Atskiros organinių medžiagų polimerų grandinės tarp savęs jungiasi silpnomis vandervalsinėmis jėgomis arba vandeniliniu ryšiu. Neorganinių polimerų grandinėse monomerų skaičius yra ribotas. Sudarytos neorganinių polimerų grandinės, pavyzdžiui, silimanitinės arba pirokseninės silikatų, dažnai kovalentiniais ryšiais būna sujungtos į silimanitines arba amfibolines juostas, tinklinę (boratai, fosfatai, silikatai, aliumosilikatai) arba erdvinę trimatę struktūrą.

Todėl nors organiniai ir neorganiniai polimerai turi daug bendrų savybių, tarp jų yra ir nemaža skirtumų. Neorganinių polimerų trumpos grandinės ir juostos lemia jų mažą elastingumą, silpnina pluoštines jų savybes. Tik asbestams ir molio mineralams būdingos geros pluoštinės savybės. Neorganinių polimerų struktūros pluoštines savybes blogina įsiterpusios kitokios struktūros dalelės, taip pat grandinių ir juostų polinkis sudaryti uždaras žiedų formos struktūras.

Neorganiniai polimerai paprastai būna sudaryti iš kovalentinių heterograndinių. Homograndines -E-E-E-E- sudaro nedidelis skaičius elementų. Tai lemia tarp jų susidarančio ryšio energija:

Ryšio energija homograndžiuose polimeruose:

Ryšys	Ryšio energija, kJ/mol	Ryšys	Ryšio energija, kJ/mol
C – C	334,9	Si – Si	188,4
C = C	487,1	Ge – Ge	164,1
S – S	263,7	As – As	163,3
P – P	221,9	N – N	155,0

Kai tarp vienodų elementų atomų ryšio energija būna mažesnė negu 155 kJ/mol, homograndžiai polimerai nesusidaro. Homograndžius polimerus gali sudaryti B, C, Si, Ge, P, As, S, Se, Sn, Sb ir Te elementai. Tie elementai sudaro ir heterograndžius polimerus, įsiterpiant kitų elementų atomams. Pavyzdžiui, tarp silicio atomų įsiterpus deguonies atomams, susidaro siloksaninis -Si-O-Si- ryšys. Heterograndžius polimerinius junginius sudaro silicis, aliuminis, boras, fosforas ir kiti elementai.

Paprasčiausi yra izopolijunginiai, susidarantys rūgštinėje terpėje polikondensuojantis oksorūgščių anijonams:

$$CrO_4^{2-} + CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$
$$SiO_4^{4-} + SiO_4^{4-} + 2H^+ \rightarrow Si_2O_7^{6-} + H_2O.$$

Polikondensuojantis oksorūgštims, turinčioms HO grupes, pavyzdžiui, chromato(VI) rūgščiai, susidaro grandininės struktūros izopolichromato rūgšties dimeriniai, trimeriniai ir t. t. anijonai: $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$ ir t. t. Kai polikondensuojasi trihidroksidės oksorūgštys, pavyzdžiui, fosfato rūgštis, gali susidaryti ilgų grandinių arba ilgų juostų polimerinės izopolistruktūros. Polikondensuojantis keturhidroksidėms rūgštims, pavyzdžiui, silikato rūgščiai $Si(OH)_4$, galimos grandinių, juostų, plokščiojo dvimačio tinklo arba erdvinė trimatė izopolistruktūros.

Dvi tetraedrinės $Si(OH)_4$ rūgšties molekulės, susijungusios tetraedrų viršūnėmis, sudaro siloksaninį ryšį:

$$-Si - OH + HO - Si- \rightarrow -Si - O - Si- + H_2O.$$

Taip susidaro dimerinė silikato rūgštis: $(OH)_3Si - O - Si(OH)_3$.
Silikato rūgšties zolio dalelės micelės yra neigiamo krūvio:

$$[(SiO_2)m \cdot nSiO_3^{2-} \cdot 2(n-x)H^+] \cdot 2xH^+.$$

Silikato rūgšties polikondensacijos greitį ir laipsnį lemia silikato rūgšties tirpalo koncentracija, terpės pH dydis, temperatūra ir katijono buvimas tirpale. Dideliu greičiu silikato rūgštis polikondensuojasi ir sudaro koloidines daleles, kai terpės pH 8÷10. Natrio silikato rūgščiajame tirpale susidaro silikagelis. Džiūstančio silikagelio tūris mažai pakinta. Silikagelio koaguliacija vyksta pagal tokią schemą: zolis → silikagelis → opalas → chalcedonas → kvarcas.

Hidratuoti katijonai polikondensuojasi šarminėje terpėje, keičiant vandens molekules hidroksido jonams:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + HO^- \rightarrow [Al(OH_2)_5OH]^{2+} + H_2O,$$

$$[Al(OH_2)_5OH]^{2+} + [OH(OH_2)_5Al]^{2+} \rightarrow [Al(OH_2)_5\text{-}O\text{-}(OH_2)_5Al]^{4+} + H_2O.$$

Panašiai polikondensuojasi hidratuoti $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ katijonai, kai tirpalo pH =1,5÷2,3 ribose. Tuo metu susidaro geležies(III) hidroksido teigiamo krūvio micelės: $[(Fe(OH)_3)m \cdot nFeO^+ \cdot (n-x)Cl^-]xCl^-$.

Metalų izopoliakvakatijonai būna sujungti per bendras HO grupes arba per bendrą deguonies atomą.

Cheminių elementų perioduose didėjant jų eilės numeriui, kinta oksidų cheminio ryšio tipas, pasikeičia jų fizikinės ir cheminės savybės. Tai ryškiai matyti nustatant oksidų hidratacijos Gibso energijos dydį.

Elementų oksidų hidratacijos Gibso energija, prijungus vieną vandens molekulę, kJ/mol:

Oksidas	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3
Hidratacijos ΔG^0, kJ/mol	–142	–28	–7,0	+10,5	–69,3	–80,0

Aliuminio oksido ir silicio oksido mažą hidratacijos Gibso energiją lemia šių oksidų didelis polikondensacijos laipsnis. Aliuminio ir silicio oksidų rūgštinių oksidų savybių skirtumo vien polikondensacija paaiškinti negalima.

Elementų oksidų neutralizacijos Na_2O oksidu Gibso energijai, prijungus vieną Na_2O molį, kJ/mol, turi įtakos jų struktūra ir cheminių ryšių pobūdis.

Oksidas	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3
Neutralizacijos ΔG^0, kJ/mol	–179	–228	–531	–518

Heterograndžių neorganinių polimerų atomų ryšio energijos yra didesnės negu homograndžių polimerų, todėl heterograndžiai polimerai yra patvaresni. Kambario temperatūroje heterograndžiai polimerai dažniausiai būna kietos medžiagos, kurios lydosi aukštoje temperatūroje.

Heterograndžių polimerų ryšio energija

Ryšys	Ryšio energija, kJ/mol	Ryšys	Ryšio energija, kJ/mol
B – O	499,5	B – N	436,7
B – C	418,7	Si – O	373,9
P^{III} – O	382,1	C - O	330,7
C – N	276,3	As – O	270,0
Al – C	257,9	C – S	257,5
Si – S	255,0	Si – C	242,0

Neorganinių ir organinių polimerų savybės yra skirtingos.

Nemažą Žemės plutos dalį sudaro gamtinių silikatų ir aliumosilikatų polimerinės struktūros mineralai. Silicis ir aliuminis sudaro gamtinius silikatus, aliuminatus ir aliumosilikatus, kurie yra polimerinės struktūros medžiagos. Todėl Žemės plutoje yra labai daug neorganinių polimerų. Be silikatinių ir aliumosilikatinių polimerinių junginių, gamtoje yra daug homeopoliniais, heteropoliniais ir koordinaciniais ryšiais sudarytų polimerinių amorfinių, koloidinių ir stiklinių medžiagų. Polimerines struktūras turi įvairios sudėties stiklai, keramika, sintetiniai rišikliai ir cementai, neorganiniai klijai ir t. t. Daugelis neorganinių polimerų turi daugiau ar mažiau tvarkingas struktūras. Bet šalia kristalinės struktūros neorganinių polimerų, turinčių tolimosios ir artimosios struktūros orientaciją, yra daug polimerinių amorfinių kūnų, kuriems būdinga tik artimoji dalelių orientacija. Tas pat neorganinis junginys gali būti ir kristalinės, ir amorfinės struktūros, pavyzdžiui, polimerinis kristalinis ir amorfinis boro oksidas. Panašias struktūras sudaro meta- ir tetraboro rūgštys ir kai kurių metalų boridai. Deimanto ir grafito polimerinė makromolekulinė struktūra yra visų pripažinta. Dėl silpnesnių -Si-Si- cheminių ryšių silanai yra ne tokie patvarūs kaip angliavandeniliai ir silicis sudaro tik Si_6H_{14} sudėties ore savaime užsidegantį heksasilaną.

Neorganinius polimerus homograndžiais -E-E-E-E- ryšiais sudaro daugelis metalų ir nemetalų atomų. Kalcio, magnio, geležies ir cirkonio silanuose homograndžių -Si-Si- ryšių nėra. Šių elementų silicidus hidrolitiškai skaido vanduo. Veikiant monosilaną tamsiais elektros išlydžiais, gaunami termiškai nepatvarūs di- ir trisilanai, kurie ore savaime užsidega.

Germanio vandeniliai – germanai taip pat yra polimeriniai junginiai. Pats germanis yra deimanto struktūros polimerinė medžiaga.

Oktazonas N_8 yra grandininės monograndinės struktūros, sprogus azoto junginys. Beveik visi azoto polimeriniai junginiai yra nepatvarūs.

Fosforas sudaro polimerinės struktūros baltojo P_4, raudonojo P_∞ ir juodojo P_∞ modifikacijas. Fosfinuose ir fosfiduose galimi -P-P- homograndžiai ryšiai. Arsenas ir stibis sudaro panašių kaip fosforo junginių savybių polimerinius junginius.

Rombinė siera sudaro polimerinius ciklinius S_8 žiedus. Rombinė siera, šildoma aukštesnėje 120 °C, temperatūroje, virsta monoklinine siera. Monoklininės sieros S_8 žiedai suyra, ilgos sieros atomų linijinės grandinės susipina ir lydalas sutirštėja. Į sierą panašią struktūrą sudaro selenas. Galima teigti, kad B, C, S, P, S, Ge, As, Sb, Se, Sn, Te, Bi ir Po sudaro homograndes polimerines struktūras. Daugelio elementų polimeriniai junginiai yra nedidelio terminio patvarumo ir didelio cheminio aktyvumo medžiagos.

Heterograndžius neorganinius polimerus sudaro silicis, aliuminis, boras ir fosforas. Į šių elementų heterograndžių polimerų sudėtį įeina deguonies, sieros, azoto ir kai kurių kitų elementų atomai. Žinomi berilio, magnio ir cinko heterograndžiai polimerai sudaro tiltelines dvi- ir trimates struktūras.

Daugelis berilio (koord. skaičius 4) ir aliuminio (koord. skaičius 6) polimerinių junginių turi panašių savybių. Tetraakvaberilato katijonas $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ disocijuoja kaip rūgštis iki tetrahidroksoberilato $[Be(OH)_4]^{2-}$ anijono arba baltų gelinės struktūros $n[Be(OH)_2]$ polimerinio hidroksido nuosėdų. Tetraoksoberilato $[BeO_4]^{6-}$ ir tetraoksosilikato $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrai sąveikaudami sudaro fenakitą $n[Be_2SiO_4]$. Berilio chloridas $n[BeCl_2]$, berilio hidridas $n[BeH_2]_2$ sudaro ilgas grandines, o $n[BeF_2]$ – stiklo struktūros polimerą.

Magnio oksidas, magnio nitridas, magnio sulfidas, magnio hidroksidas ir Sorelio (magnezinis) cementas $MgCl_2 \cdot nMgO \cdot mH_2O$ yra polimerinės struktūros medžiagos. Junginiuose magnio heksaakvakatijono $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$ koordinacinis skaičius yra lygus 6. Polikondensuojantis $[Mg(OH)_6]^{4-}$ ir $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$ jonams, susidaro brusito $n[Mg(OH)_2]$ polimeras.

Heterograndžių boro polimerų savybės yra panašios į silicio analogų savybes. Polimerinę struktūrą turi: boranai, boro karbidai, fosfidas ir nitridas, borazolas, boraksas, borsulfolis, boro rūgšties anhidridas ir poliboratai. Stiklines juostas arba plokščio tinklo struktūras sudaro polimerinis boro rūgšties anhidridas $n(B_2O_3)$ ir grafito arba deimanto struktūros borazonas n(BN). Boras yra tipinis borsilikatinius stiklus sudarantis elementas.

Elementų periodinėje sistemoje aliuminis užima tarpinę padėtį tarp joninių ir kovalentinių medžiagų. Jis sudaro daug heterograndžių polimerų su deguonies, azoto, anglies, silicio, fosforo ir kai kuriais kitais elementais.

Polimeriniai yra aliuminio halogenidai. Aliuminio polimerinio fluorido $n(AlF_3)$ oktaedrai yra sujungti -Al-F-Al- ryšiais. Yra gauti rubidžio ir kalio heksafluoroaliuminatai. Termiškai labai atsparus yra n(AlN) sudėties polime-

ras. Gamtoje ir technikoje svarbų vaidmenį vaidina polimeriniai aliuminio oksidai, ypač jo korundo α-$(Al_2O_3)_n$ atmaina. Korundas yra termiškai patvari (lydosi esant 2050 °C) ir chemiškai inertiška medžiaga. Su mineralinėmis rūgštimis ir šarmais korundas net autoklave sąveikauja lėtai. Jo kubinės struktūros γ-$(Al_2O_3)_n$ polimerinė modifikacija yra chemiškai aktyvesnė.

Polimeriniame aliuminio hidrokside hidrargilite, arba gibsite, n[$Al(OH)_3$] aliuminio atomus koordinuoja šeši HO^- jonai ir po sp^3d^2 hibridizacijos sudaro sluoksniuotą oktaedrinę gardelę iš $[Al(OH)_6]^{3-}$ oktaedrų. Tilteliu HO^- grupės jungia oktaedrus ir sudaro plokščios sluoksninės struktūros hidroksidą.

Polimerinis aliuminio hidroksido hidrogelis sudarytas iš didelio skaičiaus koloidinių micelių. Hidrargilitinio boksito mineralas yra aliuminio hidroksido polimeras. Aukštesnėje negu 150 °C temperatūroje hidrargilitas virsta biomitu n(AlOOH). Žinomos dvi patvarios rombinio diasporo α-$(AlOOH)_n$ ir biomito γ-$(AlOOH)_n$ modifikacijos.

Kaitinami aukštesnėje negu 500 °C temperatūroje hidrargilitas, biomitas arba diasporas, jie tampa chemiškai aktyvaus γ-$(Al_2O_3)_n$ polimeru.

Amfoterinių savybių aliuminio hidroksidas reaguoja su šarmais ir mineralinėmis rūgštimis:

$$Al^{3+} + 3HO^- \rightleftarrows [Al(OH)_3]_n = H_3AlO_3 = HAlO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows H^+ + AlO_2^- + H_2O.$$

Rūgščių tirpaluose aliuminio hidroksidas tirpsta, kai jų pH < 4, o šarmų tirpale – ir kai jo pH > 12. Aliuminio hidroksidas pradeda lėtai tirpti, kai pH > 8. Priklausomai nuo natrio šarmo ir aliuminio hidroksido koncentracijų tirpaluose aliuminio hidroksidas sudaro tetraedrinį $[AlO_4]^{5-}$ arba oktaedrinį $[AlO_6]^{9-}$ anijonus. Aliuminio hidroksido polikondensacija vyksta iš šarminių ir rūgščiųjų tirpalų:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(OH_2)_3(OH)_3] \rightleftarrows [Al(OH)_6]^{3-} \leftrightarrow Al(OH)_3.$$

Polikondensuodamiesi heksaakvaaliuminato kompleksai $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ palaipsniui tampa heksahidroksoaliuminato $[Al(OH)_6]^{3-}$ anijonais.

Sąveikaujant aliuminio oksidui arba hidroksidui su šarminių žemių metalų hidroksidų tirpalais, susidaro aliuminatai $MO \cdot nAlO_2$. Sąveikaujant heksahidroksoaliuminato jonams su tų metalų oksidais, kietų junginių nesusidaro. Izoliuoti $[AlO_4]^{5-}$ ir $[Al_2O_7]^{8-}$ jonai nežinomi, nes, aliuminio oksidą lydant su soda, susidaro tik $Na_2O \cdot Al_2O_3$. Sąveikaujant šarminių žemių metalų ir aliuminio oksidams, susidaro špineliai – dvigubieji oksidai (bendra formulė $M^{2+}O \cdot M^{3+}{}_2O_3$), kurių struktūros tetraedrinėse tuštumose išsidėsto M^{2+}, o oktaedrinėse – M^{3+} katijonai; indeksuose nurodama metalų katijonų užimama padėtis. Pavyzdžiui, magnio špinelio $MgAl_2O_4$ magnio jonai užima struktūros tetra-

edrines, o aliuminio – struktūros oktaedrines tuštumas. Panašios sudėties aliuminatas susidaro lydant sodos ir kaolino mišinį. Kieti metalų aliuminatai yra grandinės struktūros polimeriniai junginiai.

Silicis sudaro homograndžius ir gausius heterograndžius polimerus: silicio oksidą n(SiO_2), karborundą n(SiC), silicio nitridą n(Si_3N_3), silicio pluoštinės struktūros sulfidą n(SiS_2) ir t. t.

Kaitinant gamtinį α-kvarcą, vyksta tokie pokyčiai:

	575 ^{0}C β-kvarcas	870 ^{0}C β-tridimitas	1470 ^{0}C β-kristobalitas
Tankis, g/cm^3	2,655	2,26	2,20

Silicio oksido kubo gardelės vienoje plokštumoje yra du deguonies atomai, o priešingoje kubo plokštumoje yra kiti du deguonies atomai. Po silicio atomo valentinių elektronų sp^3-hibridizacijos susidaro 0,162 nm ilgio Si-O ryšiai, o tarp deguonies atomų – 0,264 nm atstumas. Tetraedrinė silicio oksido trimatė struktūra sudaryta iš [SiO_4] radikalų. Silikatų [SiO_4] radikalai įeina į silikagelio, silikato rūgšties ir jo druskų silikatų bei aliumosilikatų sudėtį. Įzoliuotų $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrų struktūras turi gamtiniai mineralai: vilemitas Zn_2SiO_4, toritas $ThSiO_4$, cirkonas $ZrSiO_4$ ir t. t.

Silikato tetraedrai, tarp savęs jungdamiesi viršūnėmis, sudaro silimanitines (tetraedrai vienoje tiesės pusėje) arba piroksenines (abiejose tiesės pusėse) grandines, silimanitines (susijungus silimanitinėms grandinėms) arba amfibolines (susijungus pirokseninėms grandinėms) juostas, dvimatį tinklą arba trimatę erdvinę struktūrą.

Pluoštinio w-SiO_2 tipo tetraedrai tarp savęs jungiasi briaunomis, kaip ir n(SiS_2). Amorfinis SiO_2 nežinomas, o yra smulkiagrūdis kubinis n-SiO_2. Toks silicio oksidas gaunamas ilgą laiką malant kvarcą. Kvarcas labai mažai tirpsta vandenyje (0,00006 %). Priklausomai nuo koncentracijos ir tirpalo temperatūros, ištirpusi vandenyje silicio oksido dalis būna H_4SiO_4 arba $H_6Si_2O_7$ pavidalo. Dėl didelės vadinamojo amorfinio silicio oksido paviršiaus energijos, jo tirpumas vandenyje yra gerokai didesnis (0,01÷0,015 %). Tokio silicio oksido tirpumas vandenyje proporcingai didėja kylant tirpalo temperatūrai. Kvarco tirpumas vandenyje proporcingai didėja tik viršijus temperatūrai 150 °C.

Didėjant silicio oksido koncentracijai tirpale ir tirpalo temperatūrai, silikato rūgštis polikondensuojasi ir susidaro silikagelis:

$$nSi(OH)_4 \rightarrow n(SiO_2) + 2nH_2O.$$

Tirpdamas vandenyje silicio oksidas grūdelių paviršiuje sudaro hidratuotą oksido sluoksnį. Šarminiuose tirpaluose silicio oksido tirpumas yra gerokai

didesnis ir lemia jo cheminį aktyvumą ir koloidiškumą. Aktyvaus silicio oksido būsena nusakoma jo polinkis per 100 minučių 30 °C temperatūros šarmo tirpale, kurio pH = 12, sudaryti 0,02 % koncentraciją. Mažiausiai chemiškai aktyvus yra kvarcas, o labiausiai – tridimitas.

Kai tirpalų pH = 9÷12,5, juose būna $H_2SiO_4^{2-}$ jonų, o kai pH = 11÷13 – $HSiO_4^{3-}$ jonai. O. Mčedlov-Petrosiano teigimu, kai pH = 12,8, silikato rūgštis sudaro $HSiO_3^-$ anijoną, o kai pH > 12,18 – SiO_3^{2-} anijoną. Nuo tirpalų pH priklauso, koks kalcio hidrosilikatas susidarys. Kai pH = 10,48 susidaro hirolitas, kai pH = 10,6 – ksonotlitas, kai pH = 10,65, – tobermoritas, kai pH = 11,35, – hilebranditas ir kai pH = 12,6 – afvilitas.

Silikato rūgšties H_4SiO_4 disociacijos konstantos yra lygios: $K_1 = 2{,}2 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$. Vandeniniuose tirpaluose galimos tetraedrinė $[Si(OH)_4]$ ir oktaedrinė $[Si(OH)_6]^{2-}$ struktūros. Dažniausiai silikato rūgštis būna tetraedrinė, o jos koordinacijos skaičius yra 4. Polikondensuojantis silikato rūgščiai, polimerinėse grandinėse susidaro siloksaniniai -Si-O-Si- ryšiai, tetraedrams jungiantis viršūnėmis. Silikatų tetraedrams jungiantis viršūnėmis į silimanitines arba pirokseninės grandines, grandinių ilgis priklauso nuo silikato rūgšties koncentracijos tirpale, tirpalo temperatūros ir katijono tipo. Silikato rūgšties trečiojo ir ketvirtojo HO^- jonų aktyvumai yra mažesni. Silikato rūgšties polikondensacijos greitis būna didžiausias, kai tirpalo pH = 6÷7,5. Šarminėje terpėje polikondensacija vyksta taip:

$$[(OH)_3SiO\text{-}]^- + Si(OH)_4 \rightarrow [(OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3] + HO^-.$$

Želatinizuojantis silikageliui, tirpalo temperatūra beveik nekinta. Silikagelio neutralizacijos temperatūra yra 619,6 J/g SiO_2. Kai tirpalo temperatūra yra 0÷100 °C, o pH = 6, polikondensacijos energija sudaro 41,03 kJ/mol.

Ortosilikato rūgštis sudaro α, β ir γ struktūros formas. α formos silikato rūgštis su molibdato rūgštimi sudaro spalvotą heteropolikompleksą. Silikato rūgšties β forma su molibdato rūgštimi nereaguoja, tačiau paveikta želatina – nekoaguliuoja. γ-$Si(OH)_4$ yra labai kondensuota silikato rūgštis ir želatina ją lengvai koaguliuoja. Tirpalo drebutėjimo pradžioje rūgšties molekulinė masė siekia 40000÷50000. Susidaręs silikagelis yra smulki polimerinė silikato rūgštis. Silikato tetraedrai $[SiO_4]^{4-}$ tarp savęs jungiasi siloksaniniais -Si-O-Si- ryšiais. Iš tirpalo išsiskyrusi ir išdžiovinta polisilikatinė rūgštis sudaro silikagelį. Silikagelio drėgnis siekia apie 3,1 %. Silikagelio vanduo turi adsorbcinio, ceolitinio ir konstitucinio vandens pobūdį. Adsorbcinis vanduo pasišalina ~115 °C, konstitucinis – 500÷600 °C, o ceolitinis – 900÷000 °C temperatūroje.

Silikato rūgštis yra silpnesnė negu karbonato rūgštis ir kambario temperatūroje karbonatinė rūgštis iš kalcio hidrosilikatų išstumia silikato rūgštį, o laisvą kalcio hidroksidą karbonizuoja.

Silikato rūgšties druskos silikatai yra dažni Žemės plutos mineralai. Šiuo metu gamtiniai silikatai skirstomi į monomerinius ir polimerinius. Pagal periodiškai pasikartojantį struktūros fragmentą silikatus būtų tikslinga skirstyti į izoliuotus monomerinius [SiO_4], dimerinius [Si_2O_7], trinarius žiedinius [Si_3O_9], keturnarius žiedinius [Si_4O_{12}], šešianarius žiedinius [Si_6O_{18}], linijinius [SiO_3], juostinius silimanitinius [Si_4O_{10}] ir amfibolinius [Si_4O_{11}], tinklinius ir erdvinius polimerus.

Paprasčiausi yra disilikatų polimerai, turintys $[Si_2O_7]^{6-}$ periodiškai pasikartojantį struktūros fragmentą. Tokios sudėties gamtiniai mineralai yra okermanitas $Ca_2Mg[Si_2O_7]$, rankinitas $Ca_3[Si_2O_7]$, tortvaititas $Sc_2[Si_2O_7]$ ir t. t. Trinario žiedo struktūrą turi volostanitas $Ca_3[Si_3O_9]$, enstatitas $Mg_3[Si_3O_9]$, benitoitas $BaTi[Si_3O_9]$ ir t. t. Keturnarį žiedą turi mineralai su $[Si_4O_{12}]^{8-}$ periodiškai pasikartojančiu struktūros fragmentu. Šešianarį struktūros fragmentą turi berilas $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, kordieritas $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ ir t. t.

Feldšpatų ir ceolitų karkasinės struktūros polimeriniuose mineraluose silikatiniai $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrai ir izomorfiškai juos keičiantys aliuminatiniai $[AlO_4]^{5-}$ tetraedrai sudaro $[(Si,Al)O_4]^-$ struktūros fragmentus. Pavyzdžiui, feldšpatų ortoklazo ir mikroklino $KAlSi_3O_8$, albito $NaAlSi_3O_8$, anortito $CaAl_2Si_2O_8$ struktūros fragmente $[Si_4O_8]$ vienas arba du silikato tetraedrai yra pakeisti aliuminato tetraedrais.

E. Mitšerlichas (1818 m.) pastebėjo, kad chemiškai panašios medžiagos sudaro vienos kristalografinės formos – izomorfinius kristalus. Izomorfinius kristalus sudaro: a) vienodų kristalų gardelių medžiagos; b) panašių cheminių formulių medžiagos; c) panašaus spindulio jonus turinčios medžiagos.

Gamtiniai silikatai turi polimerinę grandininę, juostinę, tinklinę ir erdvinę struktūras. Paprasčiausia yra silimanitinė (tetraedrai sujungti vienoje tiesės pusėje) su struktūros fragmentu $n(SiO_3)$ ir pirokseninė (tetraedrai periodiškai po vieną pasikartoja abiejose tiesės pusėse) tetraedrų grandinės. Susidariusios grandinės ilgis priklauso nuo silikato rūgšties koncentracijos, temperatūros ir katijono tipo. Tirpale, be silikato anijonų, dalyvaujant dar ir Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} ir Fe^{3+} katijonams, susidaro [SiO_4] ir [Si_2O_7] sudėties anijonai. Jonų Na^+ ir Ca^{2+} spinduliai derinasi prie [Si_2O_7] 0,41÷0,42 nm dydžio. Magnio, aliuminio ir geležies oktaedriniai katijonai padeda susiformuoti monomeriniam silikato anijonui.

Sluoksniuotos struktūros gamtiniuose silikatuose ir aliumosilikatuose, pavyzdžiui, moliuose vyrauja silimanito struktūros fragmentas $[Si_4O_{10}]^{4-}$. Amfibolinis $[Si_4O_{11}]^{6-}$ struktūros fragmentas būna žėručių mineraluose, o kalcio hidrosilikatuose yra dažni $[Si_6O_{17}]^{10-}$, $[Si_{12}O_{31}]^{14-}$ ir $[Si_6O_{15}]^{6-}$ struktūros fragmentai.

Moliams ir jiems giminingiems mineralams būdinga tinklinė ir sluoksninė struktūra. Sluoksninės struktūros molių kristalai yra smulkūs ir turi didelį

savitąjį paviršių. Vandenyje smulkūs molių grūdeliai sudaro koloidines suspensijas. Molių pastoms būdingas plastiškumas ir geba išlaikyti įgautą formą, kas svarbu gaminant keraminius dirbinius. Elektrolitų, ypač šarmų, priedai gerokai pakeičia molių pastų savybes, sumažina jų klampą.

Molių plastiškumas susijęs su jų kristalų dydžiu, vidine struktūra, dalelių kontaktų pobūdžiu, polinkiu brinkti ir t. t. Brinkstančiuose moliuose būna montmorilonitinių mineralų $Al_4(OH)_4[Si_4O_{10}]_2 \cdot nH_2O$. Smulkiai maltas kaolinitas $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ vandenyje nebrinksta. Molių plastiškumas susijęs su jų struktūros morfologija ir priklauso nuo silikatinių tetraedrų bei aliuminatinių oktaedrų išsidėstymo struktūros paketuose. Trisluoksnių montmorilonitų mineralų paketuose oktaedrinis aliuminatinis sluoksnis iš abiejų pusių yra padengtas tetraedrinių silikatinių sluoksnių. Tarp šių sluoksnių gali įsiterpti didelis vandens molekulių skaičius ir sluoksniai gali tolti vienas nuo kito – brinkti. Dvisluoksnių kaolinitinių molių (haluazito, dikito, nakrito ir iš dalies alofano) oktaedrinis aliuminatinis ir tetraedrinis silikatinis sluoksniai tarp savęs yra glaudžiai sujungti, į juos vandens molekulės įsiterpti negali, todėl kaolinitiniai moliai beveik nebrinksta.

Moliams būdingos adsorbcinės savybės. Adsorbcinė geba didėja, didėjant katijono krūviui, ir mažėja, didėjant katijono spinduliui.

Moliams būdinga ir tiksotropijos savybė, t. y. jie gali sudaryti tirštas, patvarias vandenyje suspensijas, kurios maišomos arba sutrenktos suyra, o paskui vėl susidaro. Sodos ir skysto stiklo priedai keičia molio suspensijų klampį. Tai susiję su molio struktūros deflokuliacija, kintant jų dalelių adsorbcinėms savybėms. Molių klampa tiesiogiai susijusi su jų skystosios fazės pH dydžiu.

Hidrožėrutinių molių formulė $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, daugiasluoksnė struktūra savo savybėmis artima montmorilonitinių molių struktūrai. Jų aliumosilikatiniame struktūros $[Si,AlO_4]$ fragmente silicio atomus izomorfiškai yra pakeitę aliuminio atomai. Už aliumosilikatinio fragmento esantys aliuminio atomai sudaro oktaedrines gardeles. Šarminių arba šarminių žemių metalų katijonai kompensuoja heterokrūvio izomorfizmo (Si^{4+} į Al^{3+}) nesutapimą.

Pluoštiniai gamtiniai silikatai (asbestai) yra amfibolinio ir serpentininio tipo. Jie skiriasi savo mineraline sudėtimi ir savybėmis.

Amfibolinių mineralų (antofilito, kuningstonito, ribokito, radusito, richterito, tremolito ir kt.) savybes lemia jų susidarymo geologiniai ir fizikiniai cheminiai veiksniai. Juos galima suskirstyti į keturias grupes: šarminius (krokidolitas, radusitas, magneziorfvendsonitas), turinčius šarmų (richteritas, kalcio amfiboliniai mineralai – tremolitas, aktinolitas), magnezinius ir magneziusgeležingus.

Serpentininių asbestų yra mažiau. Tai chrizotilasbestas ir pikrolitas. Jie dar vadinami „kalnų vilna“, „kalnų linais“, o pikrolitas dar ir „kalnų oda“. Tačiau pikrolitas yra retas mineralas. Iš serpentininių mineralų 95 % sudaro chri-

zotilasbestas. Antigorito ir chrizotilasbesto cheminė formulė yra $Mg_6[Si_4O_{11}](OH)_6$. Tipinę amfibolų struktūrą turi monoklininės struktūros tremolitas $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ ir vamzdinės struktūros antofilitas, turintys periodiškai pasikartojančių $[Si_4O_{11}]^{6-}$ arba dimerinių $[Si_8O_{22}]^{12-}$ struktūros fragmentų. Jų savybių skirtumą lemia cheminiai ryšiai paketų viduje ir metalų katijonų tipai ir jų kaita.

Mažiau yra ištirti rombinės struktūros amfibolai. Monoklininio magnezinio amfibolo hioptetinė struktūra yra $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$. Manoma, kad chrizotilasbesto ir kaolinito struktūros yra panašios. Tai patvirtina jų rentgenografiniai tyrimai, rodantys pluoštinę vamzdelių struktūrą. Tremolito struktūroje galimi $[Si_8O_{22}]$ fragmentų izomorfiniai pokyčiai; susidaro $[AlSi_7O_{22}]$, $[Al_2Si_6O_{22}]$ radikalai.

Į amfibolų struktūrą natrio, kalio ir kalcio didelio spindulio jonai įeiti negali. Be izomorfinių pokyčių, amfibolams yra dažnai būdingos struktūros polimorfizmas.

Serpentinų grupės mineralų tipinė cheminė sudėtis – $H_4Mg_3Si_2O_9$; jiems būdingi gausūs izomorfizmo pokyčiai. Vamzdinės morfologijos chrizotilasbeste būna apie 1 % Al_2O_3. Kai asbeste aliuminio oksido būna daugiau, susidaro pluoštinė struktūra.

Amfibolai yra atsparūs rūgštims ir šarmų tirpalams. Amfibolus kaitinant 400÷500 °C, iš jų pasišalina apie 50 % konstitucinio-ceolitinio vandens. Kita vandens dalis pasišalina esant 950÷1100 °C, kartu suyra kristalų gardelė. Kai amfiboluose yra šarmų, padidėja jų dehidratacijos temperatūra ir sumažėja lydymosi temperatūra. Termiškai 600÷700 °C temperatūroje apdoroti amfibolai geriau tirpsta rūgštyse. Kaitinami iki 400÷500 °C amfibolai struktūros nekeičia, esant 550÷600 °C, susidaro forsteritas ir struktūra amorfizuojasi. Chrizotilasbesto mechaninis stipris pradeda mažėti, jį kaitinant 370 °C temperatūroje. Tuo požiūriu amfibolai panašūs į kaolinitą. Hidrotermiškai apdorojamas chrizotilasbestas 500 °C temperatūroje skaidosi į forsteritą ir talką.

Chrizotilasbestas yra metamorfinės kilmės mineralas. Jo geologinė kilmė aiškinama įvairiai. Manoma, kad tai gamtinis hidroterminės sintezės produktas. Chrizotilasbesto pluoštas sudarytas iš pirokseninių grandinių, sujungtų į amfibolines juostas. Susijungus dviem pirokseninėms grandinėms, susidaro amfibolinė juosta su struktūros fragmentu $[Si_4O_{11}]^{6-}$. Amfibolinėse juostose tarp pirokseninių grandinių yra 0,445 nm atstumas

Pagal cheminę sudėtį amfibolai priskiriami prie sudėtingesnių junginių. Jų natrio, kalio, ličio, magnio, kalcio, aliuminio ir geležies katijonai išsidėsto šalia silikatinių tetraedrų, kurie kompensuoja $[SiO_4]^{4-}$ ir $[AlO_4]^{5-}$ izomorfinio pokyčio krūvius.

Prie sluoksniuotos struktūros silikatų priskirtini talkas, pirofilitas, žėručiai, chloritas, kaolinitas, haluazitas, montmorilonitas, glaukonitai ir t. t. Gam-

toje jie susidarė skirtingomis geologinėmis sąlygomis ir turi skirtingą cheminę sudėtį, struktūrą ir savybes.

Stiklas yra submikrokristalinė sistema, sudaryta iš mikrosričių, kuriose atomai yra išsidėstę tvarkingai, kaip kristaluose, ir mikrosričių, kuriose egzistuoja tik struktūros artimoji tvarka, kaip amorfiniuose kūnuose. Manoma, kad stiklai yra kvazikristalinės sistemos, turinčios polimerinę struktūrą. Tai daugiau arba mažiau tvarkingos kristalitinės salos amorfinėje masėje, pavyzdžiui, natrio-kalcio silikatiniame stikle $2Na_2O{\cdot}4CaO{\cdot}15SiO_2$ yra tvarkingos struktūros kristalitinės salos ir netvarkinga amorfinė masė. Stiklų polimerinė struktūra tiesiogiai susijusi su jo silikatinio erdvinio karkaso kovalentiniais ryšiais. Stiklų silikatiniai tetraedrai gali būti pakeisti boro, aliuminio, titano ir kitų elementų diheterograndžiais elementais. Pavyzdžiui, polimerinės struktūros boro silikatiniuose stikluose $1{,}5Na_2O{\cdot}K_2O{\cdot}3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5B_2O_3{\cdot}9SiO_2$ susidaro heterograndis tinklas. Vienvalenčiai ir dvivalenčiai metalų katijonai išsidėsto silikatinio anijono tuštumose. Karkaso kovalentiniai cheminiai ryšiai yra stipresni negu jo ryšiai su katijonais. Sąveikaudami su vandeniu, stiklai apsitraukia koloidine plėvele, kuri juos apsaugo nuo tolesnio vandens poveikio.

Didelę dalį Žemės plutos sudaro gamtiniai bevandeniai ir hidratuoti aliumosilikatai. Jų polimerinėje struktūroje periodiškai pasikartoja $[SiO_4]^{4-}$ ir $[AlO_4]^{5-}$ tetraedrai ir $[AlO_6]^{9-}$ oktaedrai. Aliumosilikatų chemija ištirta mažiau negu silikatų arba aliuminatų. Aliumosilikatai sudaro tarpinę grandį tarp neorganinių polimerų ir tipiškų koloidų, turinčių jiems būdingą struktūrą ir savybes.

Sintetiniai aliumosilikatai susidaro sąveikaujant $[Al(OH)_6]^{3-}$ jonams ir ortosilikato rūgščiai H_4SiO_4. Šarminėje terpėje paprastai susidaro kalcio heksahidroksoaliuminatas $Ca_3[Al(OH)_6]_2$. Kalcio heksahidroksoaliuminate hidroksido jonus krūvio atžvilgiu ekvivalentiškai pakeitus $[SiO_4]^{4-}$ anijonais, susidaro plazolitas $Ca_3[(OH)_4Al(SiO_4)_{0,5}]_2$ arba grosuliaras $Ca_3[Al(SiO_4)_{1,5}]_2$, arba kitokios sudėties hidrogranatai. Kalcio aliuminato geležingas analogas yra androditas, o chromo analogas – uvarovitas.

Hidrargilito fragmente $[Al_6O_{18}]$ pakeitus $12HO^-$ į $3[SiO_4]^{4-}$ radikalus, gaunamas plokščios struktūros $[(OH)_6AlSiO_4]_3$ fragmentas. Sąveikaujant aliuminio ir berilio hidroksidams, susidaro:

$$2Al(OH)_3 + 3Be(OH)_2 \rightarrow Be_3[Al_3(OH)_{12}].$$

Pakeitus berilio dodekahidroksotrialiuminate hidroksido jonus silikato $[SiO_4]^{4-}$ radikalais, gaunamas berilio mineralas $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

Šarmų tirpaluose hidroterminėmis sąlygomis sąveikaujant $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ ir $[Si_6O_{15}]^{6-}$ radikalams, susidaro kaolinitas:

$$[Al_6(OH)_{12}]^{6+} + [Si_6O_{15}]^{6-} \rightarrow [Al_6Si_6O_{15}(OH)_{12}].$$

Sąveikaujant $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ su $[Si_6(OH)_3O_{12}]^{3-}$ susidaro haluazitas $[Al_6Si_6O_{12}(OH)_{18}]$.

Montmorilonito mineralo oktaedrinis polialiuminatinis tinklas iš abiejų pusių padengtas tetraedriniais silikatiniais tinklais, susidaro $Al_4(OH)_4[Si_4O_{10}]_2$ molekulė. Montmorilonito ir haluazito mineralai adsorbuoja neapibrėžtą vandens molekulių skaičių.

Tarp kaolinito ir žėručių yra hidrožėručių mineralų eilė. Jų bendra formulė $MAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Hidrožėručiai ištirti menkai. Jie sudaro dviejų, trijų sluoksnių ir daugiasluoksnes polimerines struktūras, panašias į montmorilonito. Molio mineralų klasifikacija į dvisluoksnius ir trisluoksnius yra ribota, nes hidrožėručiai turi daugiasluoksnę struktūrą. Kaolinite aliuminis sudaro oktaedrus, o montmorilonite aliuminis būna oktaedruose ir tetraedruose $[AlSi_3O_{10}]$.

Molius degant 100÷250 °C temperatūroje, pasišalina adsorbcinis vanduo. Dalis konstitucinio vandens iš kaolino pasišalina esant 350÷400 °C. Pasiekus aplinkoje 500÷600 °C susidaro amorfinės struktūros metakaolinitas $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ arba, kaip teigia daugelis autorių, amorfiniai $2SiO_2$ ir Al_2O_3 oksidai. Metakaolinitas nepakitęs gali išsilaikyti iki 1000 °C, o po to jis sudaro adatų formos mulito $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ kristalus.

Dalyvaujant sistemoje geležies oksidui, susidaro ferohaluazitas, kuriame yra Al-O-Si-O-Al-O-Si- ryšiai. Vietoj aliuminio tetraedruose gali dalyvauti geležies atomai. Dažnas reiškinys yra kalcio ir magnio hidroaliumosilikatų susidarymas.

Magnio oksido savybės priklauso nuo jo grūdelių paviršiaus dydžio. Jo tirpumas vandenyje kylant temperatūrai labai mažėja, ir, pasiekus 250 °C yra beveik lygus nuliui. Sistemoje $MgO-SiO_2-H_2O$, esant 200÷300 °C, susidaro serpentino $Mg_6[Si_4O_{11}](OH)_6$, talko $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ ir sepiolito $Mg_2Si_2O_6 \cdot 2H_2O$ mineralai. Sistemoje $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ hidroterminėmis sąlygomis susidaro serpentino ir talko mineralai. Magnio silikatai gali kristalizuotis iš lydalo ir iš hidroterminių tirpalų. Sistemoje dalyvaujant kalcio ir magnio hidroksidams, hidroterminėmis sąlygomis susidaro tremolitas $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$. Žemesnėje temperatūroje susidaro talkas, o aukštesnėje temperatūroje atsiradus amfibolams, talkas skaidosi į amfibolus ir kvarcą. Sistemoje dalyvaujant natrio ir magnio hidroksidams, hidroterminėmis sąlygomis susidaro molio mineralas glaukofanas $Na_2Mg_3Al_2[Si_8O_{22}](OH)_2$.

Neorganiniai cementai, rišikliai ir klijai kietėdami pradžioje sudaro amorfines-subkristalines polimerinės struktūros akmens pavidalo medžiagas. Cementai, rišikliai ir klijai turi klijuojamųjų t. y. adhezijos ir kietėjimo, savybių. Adhezija ir po to einantis kietėjimas yra būdingos neorganinių klijų savybės. Neorganiniai klijai ne tik sujungia dalelių paviršius, bet ir vaidina kompozicinės medžiagos vaidmenį, prisiklijuoja prie pagrindinės medžiagos. Klijuo-

jančiosioms medžiagoms būdinga sudaryti kompleksinius kristalohidratus, pavyzdžiui, silikatų hidratus, oksihalogenidus, rūgščių arba neutralių fosfatų hidratus ir t. t. Klijuojamosios rišiklių ir cementų savybės pasireiškia dalyvaujant poliškiesiems tirpalams, kai susidaro labai dispersiškos hidratuotų kompleksų fazės. Cementų, rišiklių ir klijų miltelių tankis yra didesnis negu jų sudaromų pastų. Iš pastų sujungus skystį, sistemos susitraukia, susidaro didelio savitojo paviršiaus naujos hidratinės fazės. Kietėjančiose sistemose kompleksų susidarymas yra lemiamas veiksnys, nes padidėja kietosios fazės tūris, susidaro sistemoje vidinis slėgis. Klijavimo sistemų kietėjimui svarbus yra kinetikos klausimas. Neorganinių rišiklių ir klijų kietėjimo mechanizmas panašus kaip cementų. Kietėjant cementams ir rišikliams su užpildu, gaunami betonai.

Nustatyti cementų ir rišiklių bendrąsias savybes, jų polinkį kietėti ir sudaryti monolitinį akmenį stengėsi daugelis autorių.

XX amžiaus pradžioje Le-Šatelje ir H. Michaelis pasiūlė cementų rišimosi ir kietėjimo teorijas. Pagal H. Michaelio koloidinę-kristalizacinę teoriją, kietėjantys cementai pradžioje sudaro gelio pavidalo pastas, iš kurių po to išsikristalizuoja hidratuoti naujadarų mineralai. Koloidinės teorijos šalininkai teigia, kad portlandcemenčio klinkerio mineralai, veikiami vandens, sudaro daug kalkių turinčius gelius, kurie palaipsniui išskiria vandenį, traukiasi ir kristalizuodamiesi sudaro kristalohidratinius naujadarus. Kalcio hidrosilikatai pradžioje būna amorfiniai, paskui subkristaliniai, o vėliau susidaro kristalohidratiniai junginiai.

Koaguliacinės struktūros gali būti trapios ir elastingos. Trapiuosius gelius sudaro SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3 ir t. t. Tipiškus trapiuosius gelius sudaro silikato rūgštis. Silikagelis turi korėtą struktūrą ir įvairaus skersmens (2÷4 nm) kapiliarų. Silikagelio dehidratacijos ir hidratacijos procesai (histereziniai) yra grįžtami. Elastingi yra didelės molekulinės masės geliai. Jie sugeria tik gimingus skysčius ir brinksta. Koaguliacinėms dispersinėms sistemoms būdingas traukimasis – sinerezė. Gelių brinkimo, tirpimo ir pakartotinio susidarymo procesai gali kartotis daug kartų arba tik vieną kartą.

Kondensacinės-kristalizacinės struktūros susidaro suaugant kietosios fazės kristalams. Tada dingsta sistemų tiksotropija, plastinės ir elastinės struktūros, atsiranda trapumas. Tai būdingas mineralinių rišiklių bruožas, pasireiškiantis iš persotintų rišiklių tirpalų kristalizuojantis kristalohidratiniams naujadarams. Tokių struktūrų stiprį nulemia pradinių medžiagų ir susidariusių kristalohidratinių naujadarų dispersiškumas. Tokios struktūros gali susidaryti tirpaluose ir lydaluose, pavyzdžiui, keramikos šukės. Kaolinito-hidrožėručių ir kaolinito-glaukonito sistemos tyrimai 1000 °C temperatūroje rodo, kad gautų produktų savybės priklauso nuo jų sudėties ir kristalinių struktūrų susidarymo.

Gipso kietėjimą Le-Šatelje aiškino hidratacine-kristalizacine teorija. Jis teigė, kad rombinio anhidrito arba trigoninio pushidračio gipso mineralai su

vandeniu sudaro monokliniinio dihidračio gipso atžvilgiu persotintus tirpalus, iš kurių po to kristalizuojasi dihidratis gipsas. P. A. Rebinderis pasiūlė koaguliacinę-kristalizacinę cementų kietėjimo teoriją, teigiančią, kad iš koloidinės struktūros tirpalų susidaro kristaliniai naujadarai, turintys tam tikrą kontaktų skaičių.

Rišamųjų savybių turi kalcio aliuminatai, fosfatai, silikatai ir sulfatai. Vandenyje kietėjant minėtiems kalcio junginiams, susidaro polimerinės struktūros. Daugeliui silicio junginių būdinga polimerinė grandininė struktūra ir rišamosios savybės. Rišiklių savybės sietinos su jų kristalografija ir kristalochemija. Kristalochemija teigia, kad rišikliams būdinga ilgų grandinių struktūra, jų katijonai turi suderinto dydžių spindulius ir anijonų polikondensacijos laipsnius, katijonų koordinaciją ir jų geometrinius veiksnius. Polimerų grandinėse tarp atomų vyrauja kovalentiniai ryšiai ir būdingos polimerinės pluoštinės arba plokštelinės struktūros.

Iki šiol pasiūlytos rišiklių teorijos nepaaiškino cementų sintezės ir jų kietėjimo esmės, išskyrus teiginius apie jų hidratacinį kietėjimą, cemento mineralų struktūros defektiškumą ir kalkių išimtinį vaidmenį kietėjimo procesuose.

Portlandcementis gaunamas 1400÷1450 °C temperatūroje apdorojant kalcio karbonato (klinčių, kreidos, mergelio) ir molio mineralų (kaolinitinio, montmorilonitinio, hidrožėrutinio) mišinį. Kalcio oksidas, sąveikaudamas su silicio, aliuminio ir geležies oksidais, sudaro neorganinius polimerus: kalcio silikatus, kalcio aliuminatus ir kalcio aliumoferitus.

Portlandcemenčio savybės priklauso nuo oksidų santykio kaitinamame mišinyje ir išreiškiamos hidrauliniu moduliu m = $CaO/(SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3)$, silikatiniu moduliu n = $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ = 2,5÷3,5 ir aliuminatiniu moduliu p = Al_2O_3/Fe_2O_3 = 1,8÷2,5.

Portlandemenčio gamybai kaolinitinis molis yra geresnė žaliava negu hidrožėrutinis, o mineralų mišinys yra geriau negu SiO_2 ir Al_2O_3 bei Fe_2O_3 oksidų mišinys. Degant portlandcementį, klinčių dedama tiek, kad susidarytų trikalcio silikatas ir trikalcio aliuminatas. Pasiekus 500÷750 °C temperatūrą, vyksta kristalohidratinių medžiagų dehidratacijos procesai. Kaolinitas virsta metakaolinitu

$$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] \rightarrow Al_4O_4[Si_4O_{10}] = 2Al_2Si_2O_7,$$

arba amorfinių oksidų mišiniu.

Pasiekus 750÷900 °C temperatūrą, vyksta ir kietosios kalcio karbonato fazės dekarbonizacija; susidaręs kalcio oksidas sąveikauja su amorfiniais molio mineralų oksidais ir susidaro Ca_2SiO_4, $Ca(AlO_2)_2$ ir kiti junginiai. Esant 950 °C ir aukštesnei temperatūrai, prasideda egzoterminių reakcijų zona, kurioje susidaro belitas Ca_2SiO_4, tetrakalcioaliumoferitas $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ ir kai kurie

kiti junginiai. Tuo metu kaitinamame portlandcemenčio mišinyje yra tam tikras kiekis laisvo CaO. Portlandcemenčio degimo mišiniui pasiekus 1300÷1400 °C temperatūrą, atsiranda skystoji fazė ir pradeda susidaryti alitas $3CaO{\cdot}SiO_2$ ir celitas $3CaO{\cdot}Al_2O_3$. Skystosios fazės susidarymą lemia kalcio, magnio, geležies jonai, ir skystoji fazė, vadinama joniniu tirpalu, kuriame susidaro kalcio silikatai ir kalcio aliuminatai. Tuo metu baigia susidaryti ir iš skytosios fazės išsikristalizuoti pagrindiniai portlandcemenčio mineralai. Ilgesnė mineralų kristalizacija nepageidautina, todėl klinkerį reikia `staiga aušinti aušinimo zonoje.

Cemento hidratacinis kietėjimas. Vandeniu užmaišyti portlandcemenčio mineralai hidratuojasi ir hidrolizuojasi. Skysčiui išsiskyrus iš standžių silikatinių pastų, jie įgauna gelio, o paskui ir kieto kūno būseną. Tokiu principu kietėja mineraliniai rišikliai, cementai ir t. t. Sukimbant dispersinės fazės dalelėms, susidaro struktūros karkasas. Susidarant struktūrai, pakinta sistemos klampa, plastiškumas, tamprumas, vyksta esminiai sistemos pokyčiai. Tų savybių pokyčiai dar vadinami pastų struktūros mechaninių arba reologinių savybių pokyčiais. Dispersinėse sistemose struktūrų susidarymą P. Rebinderis aiškino koaguliacine-kondensacine-kristalizacine teorija, kuri teigė, kad kietėjančiose sistemose vyksta tiksotropiniai reiškiniai, standėja sudaryta struktūra ir vyksta naujadarų kristalizacija. Koaguliacinės struktūros susidaro sukimbant dispersinėms dalelėms ir susidarant tarp dalelių cheminiams ryšiams. Sukibus amorfinėms dalelėms, susidaro kondensacinė struktūra, iš kurios kristalizuojasi naujadarai.

Kietėjant portlandcemenčiui, hidratuojasi ir hidrolizuojasi alitas, belitas ir celitas. Hidrolizuojantis alitui pradžioje susidaro mažiau kalcio oksido turinti fazė, o šiai fazei toliau hidrolizuojantis susidaro H_4SiO_4, $Si_2O_7^{6-}$ ir SiO_3^{2-} hidrosilikatiniai jonai ir portlanditas. Kokiu nuoseklumu hidratuojasi portlandcemenčio mineralai nustatyti nepavyksta. Geriau yra ištirti atskirų portlandcemenčio mineralų hidratacijos ir hidrolizės procesai. Hidratacijos nuoseklumą ir eigą lemia mineralinė sudėtis ir hidratacijos sąlygos. Klinkerio mineralai yra nepatvarios kristalinės struktūros. Dar nenustatyta, ar hidratacija vyksta topochemiškai, ar per tirpalą. Kadangi kristalohidratai susidaro koordinaciniais, dipolio-dipolio, vandeniliniais arba joniniais-dipoliniais ryšiais, vykstant hidratacijai išsilaisvina šiluma. Prie cementinių mineralų prijungtas vanduo tiesiog prirašomas prie jų formulės molekulių pavidalu. Toks vanduo vadinamas kristalohidratiniu, nors dažnai jis būna prie katijonų arba struktūros kapiliaruose.

Sukietėjusių cementų pastose vanduo būna keturių adsorbcinio vandens modifikacijų ir kapiliarinio-kondensacinio vandens pavidalo. Kai vanduo yra ne didesnio kaip 100 nm skersmens kapiliaruose, jis yra adsorbcinis, kai kapiliarai yra 10÷100 nm skersmens – mažo cheminio potencialo, kai kapiliarai yra 3÷10 nm skersmens jis neužšąla iki –43 °C, o kapiliaruose mažesniuose 3 nm vanduo neužšąla iki –161 °C.

Vanduo, įeinantis į metalų hidroksidų sudėtį, vadinamas konstituciniu vandeniu, o vanduo, susijęs su katijono arba anijono hidratacija, pavyzdžiui, $[Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$, – kristalohidratiniu.

Kristalohidratinio vandens molekulės išsidėsto kristalų struktūros griežtai apibrėžtose padėtyse, dažnai šalia katijonų, su kuriais sudaro koordinacinius arba elektrostatinius ryšius. Nustatyta, kad afvilito minerale $Ca_3[SiO_3OH]_2 \cdot 2H_2O$ vanduo yra abiejų rūšių.

Ceolituose vandens molekulės išsidėsto kristalų tinklinės struktūros kanaluose. Pavyzdžiui, analcime $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$ ir natrolite $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ vanduo yra struktūros viduje. Elektrostatiškai prijungtas ceolitinis vanduo iš kristalų pasišalina palaipsniui. Vandens pasišalinimo kinetika ir temperatūra susijusi su ryšio stipriu ir kanalų skersmeniu.

Vanduo gali būti kietos struktūros sudedamoji dalis ir sudaryti stulpelius, kaip pushidračiame gipse $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, šabazite $Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6H_2O$, etringite $Ca_6[Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3] \cdot 26H_2O$, atapulgite $Mg_5(OH)_2(OH_2)_4[Si_8O_{20}] \cdot 4H_2O$ ir t. t.

Iš šabazito arba pushidračio gipso pasišalinus vandeniui, struktūra nesuyra. Gipso struktūra sudaryta iš stipriai sujungtų $CaSO_4$ molekulinių sluoksnių, kuriuos jungia vandens molekulės, išsidėsčiusios tarp viename sluoksnyje kalcio jonų ir kitame sluoksnyje sulfato jonų.

Vanduo gali būti tarpsluoksninis, kaip montmorilonite $AlSi_2O_5(OH)_6 \cdot nH_2O$, haluazite $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, vermikulite $(MgFe)_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}] \cdot 4H_2O$ ir t. t.

Vandenyje per tirpalą hidratuojasi portlandcemenčio alitas arba trikalcio silikatas $3CaO \cdot SiO_2$:

$$3CaO \cdot SiO_2 \xrightarrow{aq} Ca(OH)_2 + 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2{,}5H_2O;$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 4HOH \rightarrow H_4SiO_4 + 2Ca^{2+} + 4HO^-.$$

Kalcio silikatų ir kalcio hidrosilikatų hidrolizės laipsnį riboja susidaręs portlanditas $Ca(OH)_2$. Kai portlandito koncentracijos tirpale yra didesnės, hidrolizės procesas sustoja arba persistumia į kairę. Hidrolizėje susidariusi silikato rūgštis polikondesuojasi, sudarydama kalcio hidrosilikatus:

$$nH_4SiO_4 \rightarrow (SiO_2)_n(OH)_m + 4n - m/2\, H_2O.$$

Kalcio ortosilikatas – belitas hidrolizuodamasis išlaisvina portlanditą:

$$2Ca_2SiO_4 + 2HOH \rightarrow Ca_3[O_3Si(OH)]_2 + Ca(OH)_2.$$

Trikalcio aliuminatas vandenyje hidratuojasi:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6HOH \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O;$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \xrightarrow{aq} 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + Fe_2O_3 \cdot 3H_2O.$$

Hidratacijos metu kietų grūdelių paviršiuje susidaręs hidratuotas jonų sluoksnis difunduoja į tirpalą. Tarp savęs sąveikaudami jonai sudaro hidratuotus naujadarų kristalinius centrus ir ant jų iš koloidinių sistemų medžiagos augina kristalus.

Kalcio hidrosilikatų anijono polikondensacijos laipsnį lemia kalcio hidroksido koncentracija tirpale, ir kalcio jono aplinka. Portlandemenčio klinkerio mineralų hidrolizei padidinti į kietėjančių cementų sudėtį dedama aktyvaus SiO_2 turinčių priedų: trepelio, opokos, kreidos mergelių ir t. t. Aktyvus silicio oksidas sąveikauja su iš portlandcemenčio mineralų išsiskyrusiu portlanditu ir sudaro papildomą cementuojančios medžiagos kiekį. Kalcio hidrosilikatus galima suskirstyti į tris grupes.

Pirmajai grupei priskirtini monomeriniai labai bazingi kalcio hidrosilikatai: prizminės struktūros afvilitas (ρ = 2,64 g/cm^3), prizminis ir plokštelinis hidratas $Ca_2SiO_4 \cdot nH_2O$ (ρ = 2,80 g/cm^3), pluoštinės struktūros hidrosilikatai, pavyzdžiui, hilebranditas $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2 \cdot 6Ca(OH)_2$ (ρ = 2,66÷2,67 g/cm^3).

Antrajai kalcio hidrosilikatų grupei priskiriami polimerinės struktūros siloksaninių grandinių pluoštinis arba adatų formos ksonotlitas su struktūros fragmentu $[Si_6O_{17}]^{10-}$ (ρ = 2,70 g/cm^3), pluoštinis fošagitas su struktūros fragmentu $[Si_6O_{17}]^{10-}$ (ρ = 2,36 g/cm^3), pluoštinis hilebranditas su struktūros fragmentu $[Si_6O_{17}]^{10-}$ (ρ = 2,69 g/cm^3), pluoštinis nekoitas su struktūros fragmentu $[Si_6O_{15}]^{6-}$ (ρ = 2,21 g/cm^3), plokštelinis arba pluoštinis tobermoritas su struktūros fragmentu $[Si_{12}O_{31}]^{14-}$ (ρ = 2,44 g/cm^3).

Trečiajai hidrosilikatų grupei priskiriamos polimerinės netvarkingos struktūros adatų arba pluošto pavidalo monokalcio hidrosilikatų fazės.

Afvilite silikato anijone silicio atomai yra susjungti su trimis deguonies ir vienu HO^- jonu: $Ca_3[O_3SiOH]_2 \cdot 2H_2O$. Afvilito rišamosios savybės – silpnos. Silpnas rišamąsias savybes turi ir monomerinis C_2S – hidratas.

Antrosios grupės kalcio hidrosilikatuose yra sutvarkytos polimerinės siloksaninės grandinės. Jų struktūros fragmentuose vyrauja ksonotlitiniai struktūros fragmentai $[Si_6O_{17}]^{10-}$, pavyzdžiui, ksonotlito minerale $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$. Fošagito cheminė formulė yra $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$. Jame yra ksonotlito radikalas ir adsorbuotas portlanditas, nors jį dar yra rekomenduojama žymėti $Ca_4[Si_3O_9](OH)_2$. Hilebranditas turi daugiau adsorbuoto portlandito: $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2 \cdot 6Ca(OH)_2$.

Tobermorite yra dvi ksonotlitinės grupės – $Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot 3H_2O$ arba $Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot 8H_2O$ ir $Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot 18H_2O$.

Polimerinės struktūros tobermorito mineralai padidina cementbetonių ir autoklavinių silikatinių dirbinių mechaninį stiprį ir ilgaamžiškumą. Polimerinė kalcio hidrosilikatų struktūra lemia cementbetonių savybes. Mažą polimerizacijos laipsnį turinčių dikalcio hidrosilikatų rišamosios savybė yra silpnos, o didelį

polimerizacijos laipsnį turintys vienbaziai kalcio hidrosilikatai labai sustiprina betonus ir vaidina kietėjančio betono mikroarmatūros vaidmenį.

Trikalcio aliuminato formulė $Ca(AlO_2)_2 \cdot CaO$. Vandenyje jis persigrupuoja į $Ca_3[Al(OH)_6]_2$: per pirmas keturias valandas tirpale susidaro 1,4÷2,0 g Al_2O_3/l koncentracija, o vėliau – 0,5 g Al_2O_3/l koncentracija. Trikalcio aliuminato tirpumas litre vandens siekia 0,547 g Al_2O_3. Kietėjančiame portlandcementyje kalcio hidrosilikatai, sąveikaudami su kalcio hidroaliuminatais, sudaro kalcio hidroaliumosilikatus.

Gipso priedas portlandcementyje su kalcio aliuminatais sudaro etringitą $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, o aukštesnėje kaip 70 °C temperatūroje – trikalcioaliuminato monosulfatinę formą $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

Aliuminio oksidas su tobermoritu gali sudaryti aliuminatinį tobermoritą $Ca_{11}[Al_2S_{10}O_{31}](OH)_6 \cdot 8H_2O$, arba silikato rūgštis, sąveikaudama su hidroaliuminatu, gali sudaryti hidrogranatus.

Aliuminatinis tobermoritas susidaro, kai sistemoje yra mažiau negu 7 % Al_2O_3, o hidrogranatai – kai mišiniuose aliuminio oksido būna daugiau kaip 25 %. Kietėjančiuose mišiniuose esant 10÷25 % aktyvaus aliuminio oksido, kartu susidaro aliuminatinis tobermoritas ir hidrogranatai.

Reziumuojant galima teigti, kad neorganiniai polimerai sudaro didelę Žemės plutos dalį. Daug neorganinių polimerų žmogus naudoja savo būsto statybai ir buičiai. Žmogus išmoko gamtines polimerines medžiagas skaidyti temperatūra ir kalkėmis. Gamindamas stiklus, keraminius dirbinius, cementą žmogus naudoja mažo cheminio aktyvumo kvarcą, feldšpatų, granitoidų, molio mineralų polimerinės struktūros medžiagas, aukštoje temperatūroje, veikdamas kalkėmis, priverčia jas susiskaidyti iki reikiamų junginių.

Gaminant stiklo lakštus arba stiklo dirbinius, aukštoje temperatūroje (1450÷1550 °C), pridėjus šarmų ir kalkių bei stiklų savybes koreguojančių priedų, kvarco trimatė polimerinė struktūra suardoma iki mažos molekulinės masės atsparių hidrolizei šarminių metalų – kalcio silikatų.

Gaminant keraminius dirbinius naudojami kaolinitinės, montmorilonitinės arba hidrožėrutinės sudėties molio mineralai. Degant molius (600÷950 °C), jų kristalohidratiniai polimeriniai mineralai dehidratuojami, suardoma molių pradinė polimerinė kristalohidratinė struktūra, susidaro silicio ir aliuminio amorfinės struktūros oksidai, kurie dar būdami kietos fazės sąveikauja su šarminių metalų arba kalcio oksidais ir sudaro reikiamų savybių keraminę šukę turinčius keraminius dirbinius.

Iš molio mineralų ir klinčių mišinio gaminant portlandcementį, mišinio komponentai degami aukštoje (1400÷1500 °C) temperatūroje, taip pat iki oksidų lygio suardoma jų polimerinė kristalohidratinė struktūra, o paskui oksidams tarpusavyje sąveikaujant susidaro mažos molekulinės masės kalcio silikatų, kalcio aliuminatų, kalcio aliumoferitų ir kalcio feritų mineralai.

Užmaišyti vandeniu, portlandcemenčio mineralai hidratuojasi, hidrolizuojasi, polikondensuojasi ir sudaro didesnės molekulinės masės ilgų grandinių struktūros cementinius klijus, turinčius geras adhezijas ir cementuojamąsias savybes.

Iš pateiktų pavyzdžių matyti, kad, taikydamas polimerinės struktūros gamtinių mineralų depolimerizacijos, o po to polimerizacijos ir polikondensacijos principus, žmogus sugebėjo panaudoti jų savybes savo poreikiams, spręsdamas keramikos, stiklo, cementų gamybos problemas.

Prie neorganinių polimerinių junginių priskirtini heteropolijunginiai. Tokių junginių centriniais atomais būna silikato, fosfato, sulfato ir t. t. oksorūgščių centriniai atomai, kurie apie save koordinuoja MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, CrO_4^{2-} rūgščių galutinės polikondensacijos produktus – rūgšties anhidridus. Fosfato rūgšties sąveiką su MoO_3 oksidu schematiškai galima atvaizduoti taip:

$$H_3PO_4 + 12MoO_3 \rightarrow H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]_{aq} = H_3[P(Mo_3O_{10})_4]_{aq}.$$

Labai rūgščiuose fosfato tirpaluose amonio molibdatas sudaro geltonos spalvos amonio dodekamolibdatofosfato heksahidrato nuosėdas:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 6H_2O + 21NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Miolatti ir Rozenheimas teigė, kad heteropolijunginiai susidaro tetraedrinės struktūros tetraoksosilikato, tetraoksofosfato ir t. t. oksorūgštims prisijungus papildomai dvi vandens molekules. Susidaro heksaoksosilikato H_8SiO_6, H_7PO_6 ir t. t. oktaedrinės rūgštys. Tokios sudėties oksorūgštys, sąveikaudamos su molibdato, volframato arba kitų metalų oksorūgščių polikondensacijos produktais, sudaro $[Si(Mo_2O_7)_6]^{8-}$, $[P(W_2O_7)_6]^{7-}$ oktaedrinės struktūros heteropolianijonus.

Rentgenografinė heteropolijunginių analizė rodo, kad jie sudaro tetraedrinės struktūros $[Si(Mo_3O_{10})_4]^{4-}$, $[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-}$ ir t. t. izopolianijonus, taigi Miolatti ir Rozenheimo hipotezė nepasitvirtino.

1.6.6. KITOS ELEMENTŲ SAVYBĖS

Atominis tūris yra elemento atominės masės ir tankio santykis. Perioduose didėjant elementų eilės numeriui, jų atominis tūris mažėja. Pavyzdžiui, natrio atominis tūris lygus 23 : 0,97 = 23,7, o silicio – 28 : 2,3 = 12,17. Atominis tūris yra tiesiog proporcingas elementų atominei masei ir atvirkščiai proporcingas jų tankiui.

Atominio tūrio kitimo periodiškumo savybę pastebėjo Lotaras Mėjeris. Jis nustatė, kad, didėjant perioduose elementų eilės numeriui, jų atominis tūris kinta kylančia laužtine kreive. Nustatęs elementų kitų savybių kitimo pobūdį,

D. Mendelejevas pasiūlė elementų periodinį dėsnį, teigiantį, kad vieninių ir sudėtinių medžiagų sudėtis ir savybės yra jų atominės masės funkcija.

Lydymo ir virimo temperatūra. Elementų lydymo ir virimo temperatūra priklauso nuo elemento atominio tūrio, cheminio ryšio ilgio ir tipo. Anglies atominis tūris yra labai mažas, ji sudaro atominę kristalų gardelę, todėl anglis lydosi ir verda labai aukštoje temperatūroje. Šarminių metalų atominiai tūriai yra dideli, jie sudaro mažo bendrų elektronų skaičiaus metalinę gardelę ir lydosi žemoje temperatūroje. Elementų grupėse jų lydymosi temperatūros žemėja, nes, didėjant atominiam tūriui ir elektronų skaičiui, atomų branduolį dengia tankesnis elektronų sluoksnis, izoliuojantis atomus nuo kaimynų, ir mažina jų traukos jėgas, žemina lydymosi temperatūrą. Elementų perioduose lydymosi temperatūrą lemia jų atominis tūris, sudaromų gardelių tipas ir jose cheminių ryšių rūšis. Todėl tarp atominio tūrio ir jų lydymosi bei virimo temperatūros griežtos priklausomybės nėra.

Optiniai spektrai. Kai kurie elementai liepsną nudažo būdinga spalva (natris – geltona, kalis – violetine, stroncis – karmino raudona ir t. t.). Tai susiję su elementų vieta periodinėje elementų sistemoje. Aukštoje temperatūroje išspinduliuota šviesa, praleista pro spektroskopą, sudaro elementų spektrus. Vienos periodinės sistemos grupės elementai turi panašius spektrus. Tai rodo, kad atomų elektronų struktūra susieta su elementų spektrais.

Rūgštinės savybės. Rūgščių rūgštinės savybės nusakomos disociacijos laipsniu arba disociacijos konstanta. Pagal disociacijos laipsnį rūgštys skirstomos (Sv. Arenijus, 1887 m.) į labai stiprias rūgštis, kurių disociacijos laipsnis $\alpha = 70 \div 100$ % (HCl, HBr, HJ, $HMnO_4$, HNO_3, $HClO_4$), stiprias rūgštis, kurių $\alpha = 20 \div 70$ % (H_2SO_4, H_2SeO_4), vidutinio stiprio rūgštis $\alpha = 1 \div 20$ % (H_3PO_4, $(HF)_n$, H_2SO_3), silpnas rūgštis $\alpha = 0{,}1 \div 1{,}0$ % (H_3PO_3, HNO_2) ir labai silpnas rūgštis $\alpha < 0{,}1$ % (H_2CO_3, H_2S, HCN, $HClO$, H_3BO_3 ir t. t.).

Labai stiprių bazių $\alpha = 70 \div 100$ % ($NaOH$, KOH, $RbOH$, $CsOH$, $Ba(OH)_2$), stiprių bazių $\alpha = 20 \div 70$ % ($LiOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$), vidutinio stiprio bazių $\alpha = 1 \div 20$ % ($AgOH$), silpnų bazių $\alpha = 0{,}1 \div 1{,}0$ % ($NH_3 \cdot H_2O$) ir labai silpnų bazių $\alpha = < 0{,}1$ % ($Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ ir t. t.).

1.7. PAGRINDINIAI CHEMIJOS DĖSNIAI

Masių tvermės dėsnis (A. Lavuazje, 1774 m.) teigia, kad reaguojančių medžiagų masė yra lygi reakcijos produktų masei. Cheminiuose procesuose paprastai išsiskiria arba sunaudojamas tam tikras energijos (dažniausiai šilumos pavidalo) kiekis. A. Einšteino nuomone, energijos pokytis ΔE ekvivalentiškai susijęs su masės pokyčiu Δm priklausomybe $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ (čia $c = 2{,}998 \cdot 10^8$ m/s). Egzoterminėse reakcijose išsiskiria tam tikras šilumos kiekis ir reakcijų produktų masė turi

būti mažesnė negu reaguojančių medžiagų masė. Endoterminėse reakcijose reaguojančios medžiagos iš aplinkos absorbuoja atitinkamą energijos kiekį ir reakcijos produktų masė turi būti didesnė negu reaguojančių medžiagų. Cheminiuose procesuose išsiskiria ir absorbuojami palyginti nedideli energijos kiekiai. Cheminių reakcijų medžiagų defektai sudaro apie $10^{9\text{-}10}$ g ir dažnai yra ignoruojami.

Termobranduoliniuose procesuose išsiskiria daug energijos. Tokiuose procesuose susidaro dideli medžiagų masių defektai ir jiems masių tvermės dėsniai netaikytini. 1842 metais Robertas Maijeris nustatė atskirų energijų rūšių ekvivalentiškumą. Taip buvo įrodytas energijos tvermės dėsnis, t. y. kad reakcijose dalyvaujančių medžiagų energijų suma yra lygi reakcijos produktų energijos sumai.

Sudėties pastovumo dėsnis (Ž. Prustas, 1798 m.) teigia, kad nepriklausomai nuo to, kokiu būdu yra gauta medžiaga, jos sudėtis ir savybės yra vienodos. Dėl šio dėsnio Ž. Prustas ilgai (1801–1808 m.) diskutavo su K. Bertole. Šis dėsnis absoliučiai galioja molekulinės struktūros medžiagoms – daltonidams. Joninio ir metalinio ryšio makromolekulinio tipo medžiagose galimi kristalų gardelių defektai ir joms (bertolidams) sudėties pastovumo dėsnis galioja tik apytikriai, o medžiagų sudėtis priklauso nuo jų gavimo sąlygų. Susidarant intermetalidams, įterptiniams karbidams ir nitridams, elementų atomai nepaklūsta valentingumo principui, o sudaryti junginiai turi kintamą (bertolidinę) sudėtį.

Kartotinių santykių dėsnis (Dž. Daltonas, 1803 m.) teigia, kad kai tarp savęs reaguojant dviem elementams susidaro dvi arba daugiau medžiagų, pavyzdžiui, N_2O, NO , N_2O_3, NO_2 ir N_2O_5, tai kintamo elemento (šiuo atveju deguonies) masės kiekiai, tenkantys pastovaus elemento (azoto) masės kiekiui, tarp savęs santykiuoja kaip maži sveikieji skaičiai. Pateiktuose azoto oksiduose deguonies masės santykiuoja 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Kartotinių santykių dėsnis remiasi cheminių elementų atominių masių pastovumu, neatsižvelgiant į izotopų buvimo galimybę.

Elementų stechiometriniai dėsniai absoliučiai galioja tik molekulinės struktūros medžiagoms.

Boilio ir Marijoto dujų dėsnis teigia, kad izoterminėmis sąlygomis (t = const) dujų tūrio V ir slėgio P sandauga yra pastovus dydis, t. y.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 = \text{const}.$$

Sumažinus atitinkamu laipsniu dujų tūrį (suslėgus), proporcingai padidėja jų slėgis.

Gei-Liusako dujų kartotinių santykių dėsnis teigia, kad izoterminėmis (t = const) ir izobarinėmis (p = const) sąlygomis reaguojančių dujų tūriai ir dujinių reakcijos produktų tūriai tarp savęs santykiuoja kaip maži sveikieji

skaičiai. Pavyzdžiui, amoniako sintezėje $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ vienas azoto ir trys vandenilio dujų tūriai sudaro du amoniako dujų tūrius.

Gei-Liusako dėsnis teigia, kad izobarinėmis sąlygomis, t. y. kai slėgis yra pastovus (P = const), didinant dujų temperatūrą vienu laipsniu, jų tūris V padidėja $\frac{1}{273}$ dalimi pradinio V_0 tūrio:

$$V_t = V_0 (1 + \frac{1}{273} t).$$

Šarlio dėsnis teigia, kad esant izochorinėmis sąlygomis, t. y. kai yra pastovus tūris (V = const), pakeitus dujų temperatūrą vienu laipsniu, jų slėgis P_t padidėja $\frac{1}{273}$ dalimi pradinio P_0 slėgio:

$$P_t = P_0(1 + \frac{1}{273} t).$$

A. Avogadro dujų dėsnis (1811 m.) teigia, kad vienodos temperatūros ir slėgio sąlygomis skirtingų dujų vienoduose tūriuose yra vienodas molekulių skaičius. Iš to dėsnio išplaukia, kad vienodomis aplinkos sąlygomis skirtingų dujų vienodo tūrio masės santykiauja kaip jų molekulinės masės. A. Avogadras nustatė, kad standartinėmis sąlygomis (0 °C ir 760 mmHg) dujų molis užima 22,414 litro tūrį ir tame tūryje yra $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molekulių.

Idealių dujų būvio dėsnis susieja dujų tūrio, slėgio ir temperatūros priklausomybes. Šis dėsnis teigia, kad dujų masės tūris V yra tiesiog proporcingas dujų absoliučiajai temperatūrai T ir atvirkščiai proporcingas slėgiui P:

$$P \cdot V = n \cdot RT,$$

čia n – dujų molių skaičius,

R = PV/273,15 = 8,3144 J/mol/laipsniui – universalioji dujų konstanta.

Kai dujų tūris išreikštas litrais, o slėgis atmosferomis, R = 0,082 l·atm·laipsniui. Universalioji dujų konstanta R parodo vieno besiplečiančių dujų molio atliekamą darbą, pakėlus jų temperatūrą vienu laipsniu.

1.8. MEDŽIAGŲ AGREGATINĖ BŪSENA

Priklausomai nuo aplinkos sąlygų medžiagos gali būti plazmos, dujų, skystos arba kietos amorfinės arba kristalinės būsenos. Medžiagų agregatinė būsena priklauso nuo elementarių dalelių, atomų, jonų ir molekulių sąveikos dydžių. Kintant aplinkos sąlygoms, medžiagų cheminė sudėtis ne visuomet

kinta, bet pakinta jų struktūra ir agregatinė būsena, taip pat kinta jų kondensacijos laipsnis.

Dispersinės sistemos sudarytos iš dispersinės aplinkos (terpės) ir dispersinės fazės, pasiskirsčiusios dispersinėje terpėje.

Agregatinė būsena	Dujinė fazė	Skystoji fazė	Kietoji fazė
Dujinė terpė	-	Rūkas	Dūmai, dulkės
Skystoji terpė	Putos	Emulsijos	Suspensijos
Kieta terpė	Dujos kietame kūne	Skysčiai kietame kūne	Kieti intarpai kietame kūne

Koloidiniai zoliai sudaryti iš neutralių netirpių branduolių (mAu, mAgI, $mAl(OH)_3$, $mSiO_2$ ir t. t.), kurie savo paviršiaus energija adsorbuoja tirpiklio arba ištirpusios dalies jonus, sudarydami teigiamo arba neigiamo krūvio adsorbcinį sluoksnį, o už adsorbcinio sluoksnio yra dalis priešingo krūvio jonų difuzinis sluoksnis (priešjonių), mažinantis adsorbcinio sluoksnio jonų krūvius:

$$[mAu \cdot nAu(OH)_4^- \cdot (n - x)K^+]^- \cdot xK^+ \text{ aukso zolis;}$$
$$[mAgJ \cdot nJ^- \cdot (n - x)K^+]^- xK^+ \text{ sidabro jodido zolis.}$$

1.8.1. PLAZMA

Plazmoje elektronai būna atitrūkę nuo atomų ir molekulių ir laisvai juda. Nuo plazmos atomų arba molekulių elektronus atskiria jų didelė kinetinė (šiluminė) energija, šviesa arba elektros krūviai. Plazmos atomai arba molekulės turi teigiamą krūvį, o elektronai – neigiamą. Taigi plazma yra ne kas kita, kaip jonizuotos dujos. Plazmoje elektros srovę perneša elektronai ir todėl tokios dujos yra laidžios elektrai. Plazma elektrotechnikoje dažnai naudojama vietoj metalų, nes yra daug kartų lengvesnė. Gamtoje plazmą matome žaibo metu, šiaurės pašvaisčių pavidalu, elektros trumpojo jungimo metu, neoninio apšvietimo metu ir t. t. Žemės viršutiniai oro sluoksniai yra jonizuoti Saulės energijos. Tačiau temperatūroje, artimoje kambario temperatūrai, su plazma susiduriame retai. Tarp plazmos ir dujinės būsenų griežtos ribos nėra. Plazmai galioja dujų dėsniai. Plazmos savybės dujose pasireiškia veikiant stipriam magnetiniam laukui. Būdinga plazmos savybė yra ta, kad joje dalelių judėjimą galima sutvarkyti, priversti jas judėti reguliariu srautu magnetiniame lauke. Plazmos dalelės magnetiniame lauke sukasi aplink magnetinių jėgų linijas. Išilgai magnetinio lauko dalelės juda laisvai. Todėl plazmos dalelės yra lyg priklijuotos prie magnetinių jėgos linijų.

Plazma skirstoma į šaltąją ir karštąją. Karštojoje plazmoje dalelės juda dideliu greičiu ir tarp savęs nesukimba. Tokia plazma yra labai laidi ir beveik neturi elektrinės varžos. Šaltoji plazma mažai laidi elektrai, ir tarp dalelių gali sklisti magnetiniai laukai. Plazmos temperatūros labai skiriasi nuo įprastinių.

Plazmos temperatūros vienetas yra elektronvoltas, kuris atitinka 11600 °C. Šaltosios plazmos temperatūra būna kelių elektronvoltų lygio, o karštosios – kelių šimtų elektronvoltų, arba milijonų laipsnių. Dujos, pereidamos į plazmą, įkaista. Jų negalėtų išlaikyti joks indas, tačiau plazmą išlaiko magnetinis laukas. Plazmoje dalelių susidūrimai labai reti. Magnetiniai laukai neleidžia plazmos dalelėms susidurti su indo sienelėmis. Plazma dažnai yra laikoma magnetinio lauko sulenktame vamzdyje – žiede. Plazma kaitinama aukštojo dažnio iškrovomis arba suspaudžiant magnetiniu lauku.

1.8.2. DUJINĖ BŪSENA

Dujinė būsena yra mažos kondensacijos medžiagos būsena. Tokios būsenos atomų ir molekulių kinetinė energija (šiluminis judėjimas) yra daug kartų didesnė negu jų potencinė (sukibimo) energija, dujų dalelės erdvėje juda Brauno judesiais, susidurdamos nesukimba ir neveikia vienos kitų. Dujos neturi pastovios formos ir savo tūrio. Dujų dalelių vidutinis greitis priklauso nuo temperatūros ir jų masės. Standartinėmis sąlygomis esant (0 °C ir 760 mmHg) vandenilio molekulių vidutinis judėjimo greitis lygus 1757 m/s, amoniako – 603 m/s, vandenilio chlorido – 412 m/sek. Dideliame slėgyje dujos sudaro struktūrą, artimą klasterių skysčių struktūrai.

Chemijoje medžiagų dujinė būsena yra labai dažna, todėl dujoms skiriama daug dėmesio. Plėsdamosi dujos užima visą indo tūrį ir jų tankis priklauso nuo temperatūros ir slėgio. Dujų masę m galima nustatyti tik žinant jų tankį d ir tūrį V. Jų priklausomybė siejama lygtimi:

$$m/V = d.$$

Priklausomai nuo temperatūros ir slėgio vienas ir tas pats dujų masės kiekis gali užimti skirtingus tūrius ir turėti skirtingus tankius. Dujų savybės yra temperatūros, slėgio ir tūrio funkcija. Šie dydžiai vadinami dujų būsenos dydžiais.

1.8.3. SKYSTOJI BŪSENA

Skystos būsenos dalelių potencinė energija yra tik šiek tiek didesnė už jų kinetinę energiją. Todėl skysčiai yra labiau kondensuotos sistemos. Truputį pašildyti skysčiai išgaruoja. Skysčių molekules sieja tarpmolekulinė sąveika. Amoniako, vandens ir vandenilio fluorido anomaliai aukštą virimo temperatūrą lemia molekulių asociacija vandeniliniu ryšiu. Skysčiai įgauna indo apibrėžtą tūrį su tam tikru paviršiaus įtempu ir energija. Nuo skysčių paviršiaus įtempio priklauso jo geba tirpti kituose skysčiuose ir disperguoti. Skysčių dalelių poslinkio požiūriu jie yra artimi kietiesiems kūnams, tačiau skysčiuose dalelės

gali fliuktuoti, t. y. atskirose tūrio vietose gali sutankėti arba praretėti; veikiami jėgos skysčiai gali tekėti.

Skysčių struktūra yra tarpinė tarp kietųjų ir dujinių medžiagų. Tankiu ir struktūra skysčiai yra artimesni kietiems amorfiniams kūnams. Skysčiams būdinga artima (tarp artimų molekulių) struktūros tvarka. Šaldomi išlydyti metalai, skysti molekulių asociatai ir t. t. organizuoja savo struktūrą iki tam tikros artimosios tvarkos. Skysto vandens ir ledo struktūros yra šiek tiek panašios. Skystame vandenyje vandens molekulės iš dalies išlaiko tetraedrinį kvarco išsidėstymą. Kylant temperatūrai, tokia struktūra suyra iki atskirų nuolat susidarančių ir suyrančių – „mirksinčių" klasterių molekulių asociatų.

Būdinga skysčių savybė yra jų klampa ir difuzija. Skysčio klampa priklauso nuo jo cheminės prigimties ir temperatūros. Klampa nustatoma viskozimetru ir išreiškiama pro žinomo skersmens kapiliarą per laiko vienetą ištekėjusio skysčio tūriu. Skysčio klampa mažėja, keliant temperatūrą, ir truputį didėja, didinant slėgį.

Skysčių difuzija yra laisva ir savaiminė skysčio dalelių migracija į jo mažesnės koncentracijos sritį. Difuzijos greitis yra proporcingas plotui, pro kurį difunduoja skystis, ir koncentracijų skirtumui (gradientui). Skysčių gebą difunduoti nusako difuzijos koeficientas, t. y. per ploto ir laiko vienetą difundavusios medžiagos kiekis, esant vieno molio koncentracijų skirtumui.

Skysčiams būdingos tirpiklio savybės. Tirpiklio vertė priklauso nuo: a) skysčio egzistavimo temperatūros intervalo; b) dielektrinės skvarbos; c) donorinių-akceptorinių savybių; d) gimininguмo protonams; e) gebos disocijuoti. Ypač svarbūs yra pirmieji skysčių požymiai. Dielektrine skvarba skysčiai ardo joninių medžiagų struktūrą. Svarbus skystis yra vanduo. Vandens dielektrinė skvarba yra 82 – didžiausia iš visų tirpiklių, išskyrus HCN ir H_2SO_4 rūgštis. Vandens, kaip skysčio, egzistavimo temperatūros intervalas yra didžiausias.

1.8.4. KIETA BŪSENA

Šaldant skysčius, mažėja dalelių kinetinė energija ir didėja potencinė energija, labiau organizuojama jų vidinė struktūra, susidaro pastovi forma, didėja kietumas ir kieta amorfinė arba stiklinė struktūra. Amorfinių ir stiklinių struktūrų fizikinės savybės yra panašios į skysčių savybes.

Amorfinių medžiagų struktūros dalelės neturi dėsningo ir periodiškai pasikartojančio erdvinio išsidėstymo, neturi griežtai apibrėžtos temperatūros lydymosi taško, o prieš išsilydydamos turi suminkštėjimo temperatūros intervalą. Amorfinėms medžiagoms yra būdinga tik artimoji dalelių struktūros tvarka.

Stiklai susidaro greitai aušinant medžiagų lydalus, neleidžiant jiems sudaryti tvarkingos struktūros. Stiklus sudaro vieninės (S, Se, Te, As, Sb ir kt.) ir sudėtinės (B_2O_3, SiO_2, P_4O_{10}, As_2O_3, GeO_2 ir t. t.) medžiagos. Stiklai gali būti skaidrūs arba matiniai. Anksčiau buvo manoma, kad stiklai yra peraušinti tirpa-

lai. Tačiau detalesni stiklų struktūros tyrimai parodė, kad jų struktūra sudaryta iš ***kristalų salų***, išsidėsčiusių amorfinėje masėje. Tokios kristalų salos buvo pavadintos ***kristalitinėmis***. Jų kiekis amorfinėje masėje priklauso nuo stiklinės medžiagos cheminės prigimties ir stiklų gavimo sąlygų.

Medžiagų kristalinė būsena. Kristaluose atomai švytuoja apie pusiausvyros padėtį. Kaitinant kristalus, didėja jų struktūrinių elementų švytavimo amplitudė ir, pasiekus amplitudės kritinę ribą, kristalai išsilydo. Kristalų lydymosi temperatūra priklauso nuo kristalo gardelės energijos.

Didėjant kovalentinių medžiagų cheminio ryšio joniškumo laipsniui, didėja jų kristalizacijos greitis, nors amorfinės būsenos neišvengiama. Kai kovalentinėse medžiagose vyrauja joninio ryšio energija, jos kristalizuojasi labai greitai ir neturi amorfinės būsenos.

Mažiausias kietųjų medžiagų struktūros elementas, dėsningai periodiškai pasikartojantis trimis kristalų erdvės kryptimis, vadinamas elementariąja kristalo gardele. Elementarios kristalo gardelės turi tam tikrą simetrijos elementų skaičių. Kristalų gardelių simetrijos elementai yra ***simetrijos centras, simetrijos ašis ir simetrijos plokštuma***. Kristalo centre menamas taškas, kuriame susikerta simetrijos ašys, vadinamas kristalo ***simetrijos centru***. Kristalo gardelės ***simetrijos ašis*** yra linija, kurioje susikerta ***simetrijos plokštumos*** ir kuri eina per simetrijos centrą. Simetrijos plokštumos dalija kristalą į dvi veidrodines dalis. Pagal kristalų gardelių simetrijos elementų skaičių kristalai klasifikuojami į kubinių, tetragoninių, heksagoninių, rombinių, monoklininių, triklininių kristalų grupes arba singonijas.

Kubinių kristalų yra trys vienodo ilgio simetrijos ašys, susikertančios 90° kampu.

Susiliečiantys tarp savęs *a* spindulio anijonai sudaro kubą, kurio šono įstrižainės ilgis yra $2a \cdot 2^{1/2}$, o paties kubo erdvinės įstrižainės ilgis lygus $2a \cdot 3^{1/2}$ arba $2a \cdot (3^{1/3} - 1)$. Tokiame kube tarp anijonų į esančias tuštumas išsidėsto mažesnio spindulio katijonai. Katijonų ir anijonų spindulių santykis toje struktūroje yra:

$$a\,(3^{1/3} - 1/a) = 3^{1,3} - 1 = 0{,}732.$$

Kai katijono ir anijono spindulių santykis yra mažesnis negu 0,732, susidaro NaCl tipo kristalų gardelės, kurių kordinacijos skaičius 6. Kai toks santykis yra didesnis negu 0,732, susidaro CsCl tipo erdviniai centruoto kubo kristalai.

Tetragoniniai kristalai turi dvi vienodo ir trečiąją skirtingo ilgio simetrijos ašis, susikertančias 90° kampu.

Susidarant kubinės singonijos kristalams, keturių anijonų sudarytoje tuštumoje išsidėsto metalo katijonas. Sudaryta struktūra patvari būna tada, kai katijonas su anijonais liečiasi tašku.

Heksagoninių kristalų vienoje plokštumoje trys vienodo ilgio simetrijos ašys susikerta 60° kampu, ketvirtoji ašis yra skirtingo ilgio ir su pirmosiomis simetrijos ašimis susikerta 90° kampu.

Rombinės singonijos kristalai turi tris nevienodų ilgių simetrijos ašis, susikertančias 90° kampu.

Monoklininiai kristalai turi vieną simetrijos ašį, kuri su kitomis ašimis nesudaro 90° kampo.

Triklininių kristalų trys nevienodo ilgio simetrijos ašys tarpusavyje nesudaro nei 90°, nei 60°, nei 30° kampų.

Pagrindinis kristalografijos dėsnis teigia, kad nepriklausomai nuo sudaryto kristalo formos tobulumo ir jo dydžio, medžiagų ***kristalo briaunų kampai yra vienodi.***

Keliant kristalų temperatūrą, jų kristalų gardelių atomų arba molekulių šiluminio judėjimo švytavimo amplitudės gali padidėti tiek, kad nutrūksta dalelių tarpusavio ryšiai ir kristalai išsilydo. Kristalams būdingas griežtai apibrėžtas lydymosi temperatūros taškas.

Kai katijonų ir anijonų spindulių santykis mažesnis negu 0,225, joninės medžiagos sudaro plokščius trikampės struktūros kristalus, kurių koordinacijos skaičius yra 3. Kai tas santykis yra 0,225÷0,414, joninės medžiagos sudaro tetraedro formos gardeles, kurių koordinacijos skaičius 4, o kai katijonų ir anijonų spindulių santykis yra 0,414÷0,732, susidaro kubinės oktaedrinės formos gardelės, kurių koordinacijos skaičius 6.

Metalai sudaro ***kubines*** (erdvėje centruoto arba plokštumose centruoto) arba ***tankios sanglaudos heksagonines*** kristalų gardeles.

Kristalų gardelių tipai. Kristalų gardelių mazguose esančių dalelių (atomų, molekulių arba jonų) ir jų tarpusavio ryšio tipas yra jų skirstymo į joninės, atominės, molekulines ir metalines pagrindas.

Joninių gardelių kristalografiniuose mazguose yra teigiamų ir neigiamų jonų, tarp kurių yra joninio tipo ryšys. Tokio tipo gardeles sudaro daugelis neorganinių medžiagų – druskų, oksidų, hidroksidų, halogenidų ir t. t. Tokiose medžiagose išskirti atskirų molekulių negalima ir visą paimtą medžiagą reikia laikyti gigantiška molekule.

Medžiagoms, turinčioms jonines gardeles, būdinga aukšta lydymosi temperatūra, mažas lakumas ir didelis kietumas. Tokių medžiagų kristalografiniuose mazguose yra paprasti (F^-, S^{2-}, O^{2-} ir t. t.) arba sudėtiniai (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, SiO_4^{4-} ir t. t.) jonai.

Kai kurių joninių medžiagų gardelių energija, kJ/mol

Katijonas	Fluoridas	Chloridas	Oksidas	Sulfidas
Natrio	917	754	-	-
Kalio	812	708	-	-
Magnio	2885	2491	3936	3257
Kalcio	2583	2198	3525	3023

Sudėtiniai ir kompleksiniai jonai yra didesni negu paprastieji, todėl tarp daugiaatomių jonų cheminiai ryšiai būna silpnesni, o tokios joninės medžiagos lydosi žemesnėje temperatūroje. Pavyzdžiui, natrio chloridas NaCl lydosi 801 °C, o natrio nitratas $NaNO_3$ – 308 °C temperatūroje.

Atominių gardelių kristalografiniuose mazguose yra neutralūs atomai, susiję nepoliniu kovalentiniu ryšiu. Medžiagos, kuriose yra atominės gardelės, yra kietos, lydosi aukštoje temperatūroje. Atomines gardeles sudaro metaloidų (deimanto, grafito, silicio, germanio ir t. t.) atomai ir kai kurios sudėtinės medžiagos (kvarcas SiO_2, karborundas SiC, boro karbidai B_4C ir B_6C ir t. t.), kurių atomai sujungti kovalentiniu ryšiu.

Elementų atomų valentinių elektronų nevienodas sužadinimas įgalina juos sudaryti skirtingų formų kristalų gardeles ir skirtingus tarpatominius ryšius, t. y. leidžia sudėtinėse medžiagose pasireikšti polimorfizmui, o vieninėse medžiagose – alotropijai. Pavyzdžiui, visiškai sužadinus anglies atomų valentinius elektronus, susidaro keturi pavieniai valentiniai elektronai, kurie po sp^3 elektronų orbitalių hibridizacijos sudaro deimanto (tarpatominis atstumas 0,154 nm) tetraedrinės formos gardeles. Anglies atomo sp^2 elektronų orbitalių hibridizacija sudaro (tarpatominis atstumas 0,142 nm) grafito plokščiojo trikampio formos gardeles. Nehibridizuota grafito ketvirtoji elektronų orbitalė (tarpatominis atstumas 0,340 nm) sujungia grafito struktūrinius sluoksnius.

Medžiagos, turinčios atomines gardeles, yra kietos, aukštoje temperatūroje lydžios makromolekulės.

Molekulinių gardelių kristalografiniuose mazguose yra molekulių, kurias sieja silpnos tarpmolekulinės vandervalsinės jėgos. Tokios medžiagos yra minkštos, lakios, lydžios žemoje temperatūroje. Ypač žemoje temperatūroje lydosi kilniųjų dujų vienatomės molekulės, kurių kristalų gardelių mazguose yra pavieniai dujų atomai. Nemetalų dviatomės molekulės taip pat sudaro molekulines gardeles. Tokių medžiagų atomai molekulėse yra susieti nepoliniu kovalentiniu ryšiu, o pačios molekulės – tarpmolekuline sąveika.

Metalinių gardelių kristalografiniuose mazguose yra metalų atomų, tarp kurių yra metalinis ryšys. Metalų atomų kristalų gardelėse tarp atomų susidaro statiškai nefiksuoti (nelokalizuoti) nuolat suyrantys ir vėl susidarantys metaliniai ryšiai. Jie yra nekryptingi. Metalai sudaro tankios sanglaudos kubines arba heksagonines gardeles. Tarpatominių ryšių skaičius (nelokalizuotų valentinių elektronų skaičius) nulemia kristalų gardelių kietumą, lydymosi temperatūrą ir gardelių patvarumą. Metalų tarpatominių ryšių stipris priklauso nuo ryšius sudarančių valentinių elektronų skaičiaus ir atomų spindulio dydžio.

1.9. CHEMINIAI RYŠIAI

1.9.1. JONINIS ARBA HETEROPOLINIS RYŠYS

Joninis ryšys būdingas kristalinėms druskoms. Elementų periodinės sistemos periodų pradžioje esantys labai chemiškai aktyvūs metalai lengvai praranda valentinio sluoksnio elektronus ir sudaro teigiamai įelektrintus jonus – katijonus. Elementų periodinės sistemos periodų galuose esantys nemetalai yra labai gimininginį elektronams, prisijungia svetimus elektronus ir sudaro neigiamai įelektrintus jonus – anijonus. Susidarę katijonai su anijonais, elektrostatiškai sąveikaudami, sudaro jonines medžiagas. Pavyzdžiui, sąveikaujant natriui su chloru, susidaro natrio chlorido kristalų gardelė:

$$Na + Cl \rightarrow Na^{+}Cl^{-}$$

Kad susidarytų joninė medžiaga pagal Borno ir Gaberio ciklą:

1. metalai turi sublimuoti ir sudaryti metalų atomų dujas;
2. nemetalų dujinės būsenos molekulės turi disocijuoti į dujinius atomus;
3. metalų atomų dujos turi jonizuotis iki katijono, o nemetalų atomų dujos sudaryti anijonus;
4. dujiniai metalų katijonai ir dujiniai nemetalų anijonai turi sudaryti joninę kristalų gardelę.

V. Kosselio heteropolinio ryšio susidarymą lengvai galima paaiškinti remiantis Kulono dėsniu. Į medžiagų molekules galima žiūrėti kaip į elektrostatiškai suartėjusius jonus. Tuomet metalų valentiniai elektronai visiškai pereina į nemetalų atomus, susidaro metalų katijonai ir nemetalų anijonai. Elektrostatiškai sąveikaudami katijonai su anijonais sudaro jonines medžiagas. Tai atsitinka tada, kai tarpusavyje sąveikauja didelio neigiamojo elektringumo (jonizacijos potencialo ir gimininginumo elektronui energijų sumos pusė) skirtumo (ΔX) elementai, pavyzdžiui, šarminiai arba šarminių žemių metalai su halogenų arba chalkogenų atomais.

Junginiai	KCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SnCl_2$	$BiCl_3$
ΔX	2,2	1,8	1,5	1,2	1,1

Junginiai	FrF	CsF	KF	MgF_2	AlF_3	SnF_2	BiF_3
ΔX	3,5	3,3	3,2	2,8	2,5	2,2	2,1

Kai $\Delta X > 1,7$, sudaryto cheminio ryšio joniškumo laipsnis yra didesnis negu 50 %. Pateikti pavyzdžiai rodo, kad KCl ir $MgCl_2$, taip pat pateiktuose elementų fluoriduose vyrauja joninis ryšys.

Joninių medžiagų struktūroje yra kristalų gardelės, sudarytos iš teigiamo ir neigiamo krūvio jonų. Tokiose medžiagose nėra molekulių, o yra gigantiška

makromolekulė. Joninių gardelių energija U apskaičiuojama pagal F. Kapustinskio lygtį:

$$U = 287{,}2 \cdot n \cdot Z_k \cdot Z_a / (R_k + R_a) \cdot [1 - 0{,}345/(R_k + R_a)] \cdot 4{,}1868 \text{ kJ/mol}.$$

Joninių medžiagų kristalų gardelių energija tiesiog proporcinga jonų krūvių sandaugai ir atvirkščiai proporcinga jonų spindulių sumai. Binarinių junginių terminį patvarumą, tankį ir lydymosi temperatūrą galima nusakyti jų susidarymo Gibso energijos dydžiu.

Didelė joninių medžiagų tarpjoninė energija lemia mažą jų lakumą, didelį kietį, tankį ir aukštą lydymosi ir virimo temperatūrą.

Kai kurių elementų oksidų, fluoridų, chloridų ir sulfidų fizikinės savybės

Junginys	Al_2O_3	AlF_3	$AlCl_3$	Al_2S_3	Na_2O	NaF	NaCl	Na_2S
Susid. ΔG^0, kJ/mol	–1582	–1431	–629	–492	–379	–547	–384	–355
Lyd. t-ra, °C	2050	1260	190	1100	-	992	800	978
Tankis, g/cm^3	3,960	2,880	2,410	2,370	-	2,730	2,160	1,860

Junginys	CaO	CaF_2	$CaCl_2$	CaS	Sb_2O_3	SbF_3	$SbCl_3$	Sb_2S_3
Susid . ΔG^0, kJ/mol	–604	–1176	–749	–477	–641	–834	–324	–158
Lyd. t-ra, °C	2572	1403	774	-	656	292	96	548
Tankis, g/cm^3	3,300	3,160	2,150	2,250	5,200	4,380	4,150	4,120

Jonų paviršiuje tolygiai išsidėsto teigiami arba neigiami krūviai. Todėl joninis ryšys yra nekryptingas ir neįsotintas. Apie jonus išsidėsto priešingo krūvio jonai taip, kad su centriniu jonu ir tarpusavyje jie liečiasi bent tašku. Sudarytą joninę struktūrą ir jos patvarumą lemia katijonų ir anijonų spindulių santykis. Kai tas santykis yra mažesnis negu 0,225, kaip jau minėjome, susidaro plokščiojo trikampio struktūra, kai jis būna 0,225÷0,414, jonai sudaro tetraedrinę struktūrą, o kai jis lygus 0,414÷0,732, – oktaedrinę struktūrą.

Jonų krūviai veikia priešingo krūvio jonų elektronų sluoksnius, juos deformuoja – poliarizuoja. Cheminio ryšio poliarizacija ir jo poliarizuojamuoju poveikiu aiškinamos daugelio medžiagų savybės. Dėl jonų poliarizacijos lengviau suyra kristalinės medžiagos. Labiau poliarizuoti cheminiai junginiai lydosi aukštesnėje temperatūroje negu nepolinės medžiagos. Katijonai smarkiai polia-

rizuoja anijonus, o patys poliarizuojasi silpnai. Katijonų poliarizacinis poveikis didėja, didėjant jo krūviui ir mažėjant spinduliui.

Chem. ryšys	H–H	C–C	C=C	C≡C	F–F	Cl–Cl	H–F	H–Cl
Ryšio ilgis, nm	0,074	0,154	0,134	0,120	0,141	0,199	0,092	0,128
Ryšio energija, kJ/mol	436	348	635	830	159	243	566	432

Didėjant elementų grupėje jų eilės numeriui, jų katijonų spindulys didėja, o poliarizacinė geba mažėja. Halogenų poliarizuojamosios savybės stiprėja, didėjant jų eilės numeriui:

Junginys	LiF	LiCl	$BeCl_2$	$CaCl_2$
Lyd. temperatūra, °C	810	613	450	772

Stipriai poliarizuoti yra elementų fluoridai, nes fluoro neigiamasis elektringumas yra didžiausias (X = 3,98).

1.9.2. KOVALENTINIS (HOMEOPOLINIS) RYŠYS

Kovalentinio ryšio susidarymą bei elementų kovalentingumą aiškinančių teorijų yra keletas, tačiau dažniausiai naudojamasi valentinių ryšių (VJ) ir molekulinių orbitalių (MO) teorijomis.

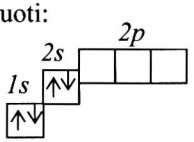
$2p_z$ orbitalė — $2p_z$ orbitalė — molekulinė orbitalė

1 pav. Molekulinės orbitalės susidarymas F_2 molekulėje

Iš VJ teorijos žinoma, kad kovalentinį ryšį tarp dviejų atomų sudaro vienelektronės orbitalės (nesuporuoti elektronai). Jungiantis dviem atomams, jų vienelektronės orbitalės susikloja (susineria), todėl erdvėje tarp susijungiančių atomų branduolių padidėja elektronų tankis ir tarp elektronų sanklotos bei branduolių atsiranda trauka. Pavyzdžiui, susidarant F_2 molekulei, susikloja dvi atominės *p* orbitalės (1 pav.).

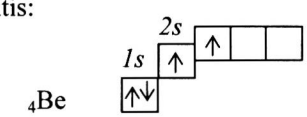
Kovalentinį ryšį apibūdina jos sotis, kryptis ir poliškumas.

Kovalentinio ryšio sotį nusako pagrindinės ir sužadintos būsenose nesuporuotų elektronų skaičius. Pavyzdžiui, pagrindinės būsenos, $_4$Be atomas yra 0-valentis, nes visi elektronai yra suporuoti:



$_4$Be

Tačiau Be atomui suteikus labai nedaug energijos (62 kkal·mol^{-1}), vienas elektronas pereina į sužadintąją būseną, t. y. iš *2s* orbitalės peršoka į *2p* orbitalę ir susidaro dvi vienelektronės orbitalės, galinčios sudaryti du ryšius, t. y. Be atomas tampa dvivalentis:



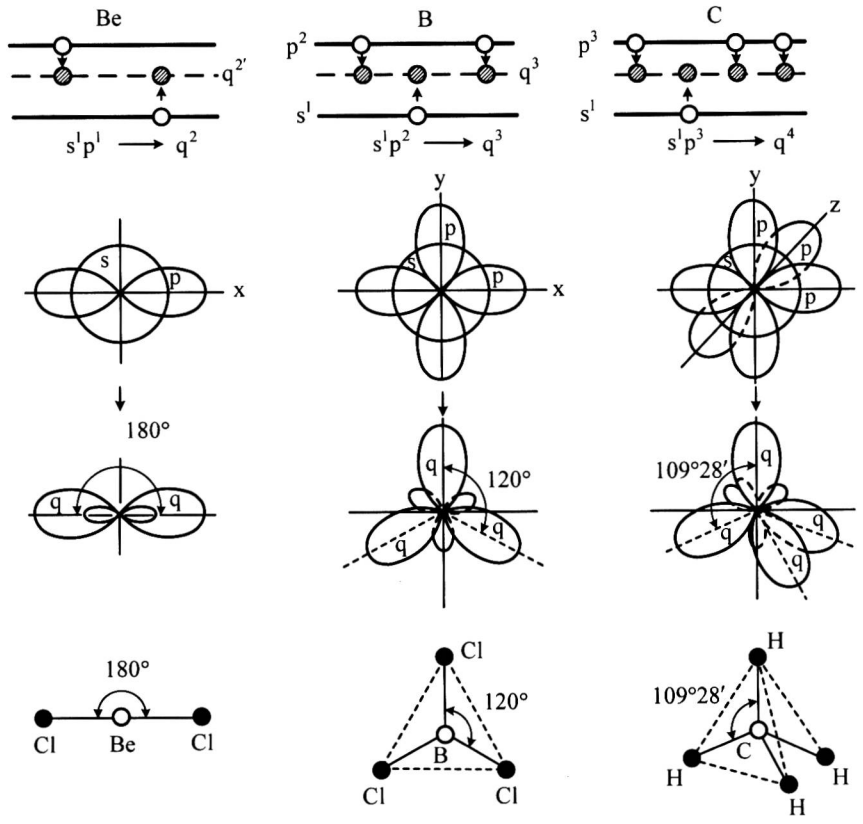
Kovalentinį ryšį sudaro tik tie elektronai, kurie, sužadinti, pereina į laisvas to paties elektronų sluoksnio orbitales, nes elektronui sužadinti ir pereiti į kitą elektronų sluoksnį reikia gerokai daugiau energijos, todėl jos nekompensuoja ryšio susidarymo energija ir ryšys nesusidaro. Ši teorija nesunkiai paaiškina, kodėl deguonis visada yra dvivalentis, o kiti VIA grupės elementai gali būti keturvalenčiai ir šešiavalenčiai.

Kovalentinį ryšį gali sudaryti ir dvielektronė orbitalė, esanti išoriniame atomo elektronų sluoksnyje. Šis reiškinys bus plačiau aiškinamas nagrinėjant kompleksinius koordinacinius junginius.

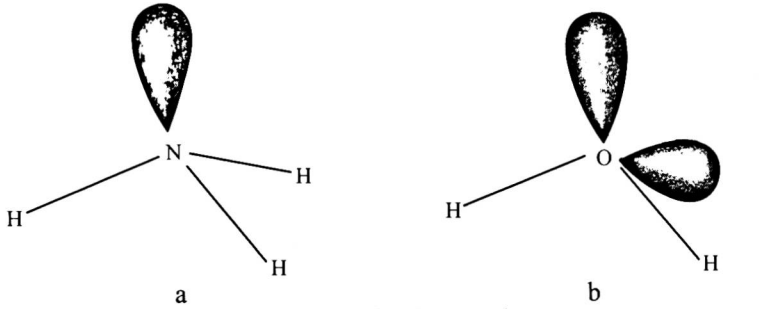
Kovalentinio ryšio kryptis priklauso nuo atominių orbitalių krypties. Dėl to, kad šių orbitalių sanklota būtų didesnė ir susidarytų stipresnis kovalentinis ryšys, atominių orbitalių forma ir padėtis viena kitos atžvilgiu, susidarant ryšiams, pasikeičia. Toks atomo valentinių orbitalių persitvarkymas molekulėje yra vadinamas ***orbitalių hibridizacija.*** Hibridinių orbitalių forma, elektronų tankis bei energija supanašėja. Hibridinės orbitalės ištįsta į tą pusę, kurioje susiklosto su kito besijungiančio atomo orbitale, ir įgauna ištempto aštuoneto formą. Vienodos formos atominės orbitalės skirtinguose atomuose hibridizuojasi panašiai. Pavyzdžiui, sužadintame $_4Be^*$ atome valentinės yra *s* ir *p* formų atominės orbitalės, tačiau susidarant cheminiam ryšiui (tarkime, su vandenilio atomais BeH_2 molekulėje) įvyksta vienos *s* ir vienos *p* atominių orbitalių hibridizacija ($s^1p^1 \rightarrow q^2$). Hibridinės orbitalės išsidėsto 180° kampu (2 pav., a). Todėl BeH_2 molekulė yra linijinė ir nepolinė.

Susidarant BCl_3 molekulei, sužadintame boro atome hibridizuojasi trys atominės orbitalės ($s^1p^2 \rightarrow q^3$), kurios išsidėsto vienoje plokštumoje 120° kampu (2 pav., b). Susidarant metano molekulei, sužadintame anglies atome hibridizuojasi keturios atominės orbitalės ($s^1p^3 \rightarrow q^4$), kurios išsidėsto 109°28′ kampu, t. y. tetraedro viršūnių kryptimis (2 pav., c).

Susidarant cheminiams ryšiams, supanašėja (hibridizuojasi) ne tik vienatomės orbitalės, bet ir tos, kuriose yra elektronų dvejetas, arba tuščiosios atomų orbitalės. Pavyzdžiui, susidarant amoniako molekulei, azoto atomo išorinio elektronų sluoksnio visos orbitalės hibridizuojasi, todėl kampas tarp ryšių (107°20′) yra artimas tetraedrinio išsidėstymo kampui (3 pav., a). Susidarant vandens molekulei, analogiškai hibridizuojasi sužadinto deguonies atomo orbitalės (3 pav., b). Kampas tarp ryšių vandens molekulėje yra 104°30′.

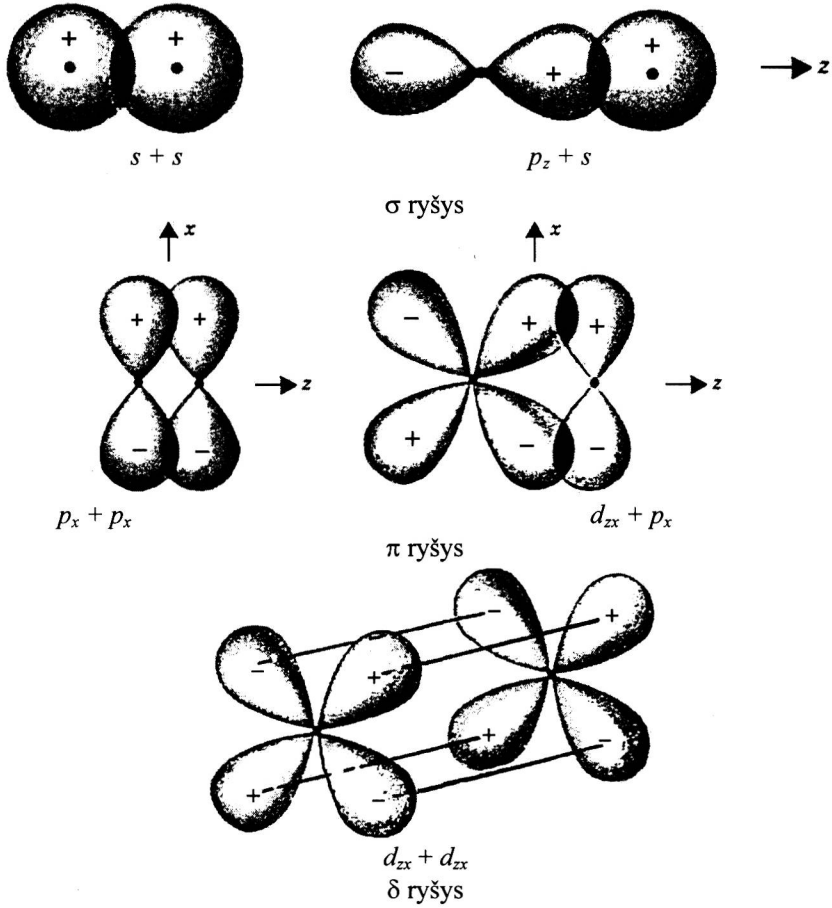


2 pav. Hibridinių ryšių molekulių formos: a – $BeCl_2$ – linijinė; b – BCl_3 – plokščioji trikampė; c – CCl_4 – erdvinė tetraedrinė

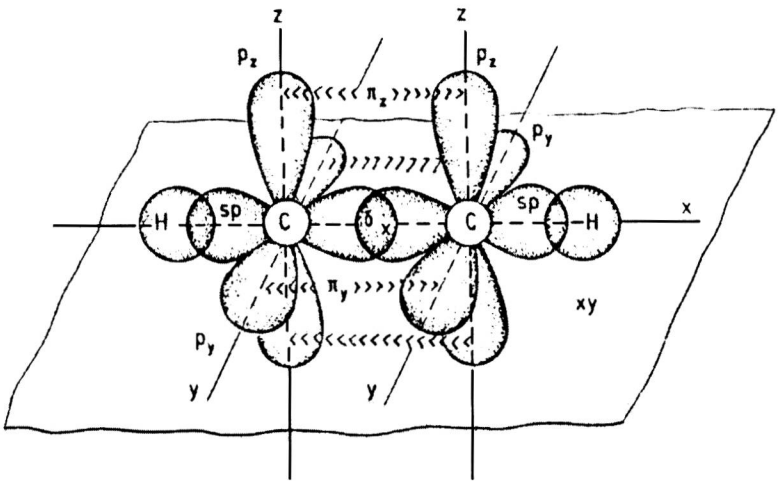


3 pav. Molekulės schemos: a – amoniako; b – vandens

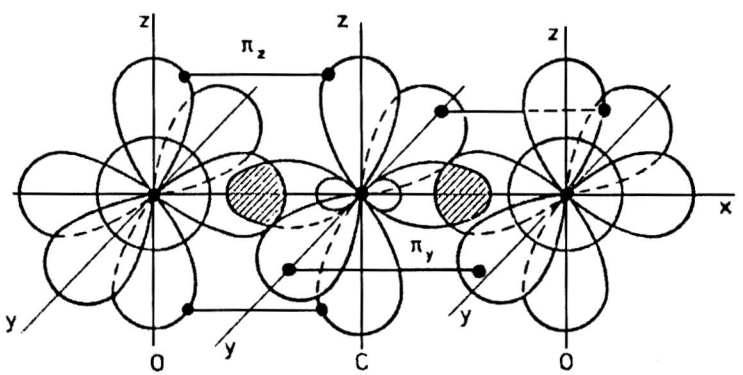
Kovalentinio ryšio kartotinumas. Pagal atominių orbitalių sanklotos simetriją kovalentiniai būna σ, π ir δ ryšiai. Susidarant σ ryšiui, atominės orbitalės išsidėsto jų simetrijos ašių kryptimi. Pavyzdžiui, 2 paveiksle $BeCl_2$, BCl_3, CH_4, 3 paveiksle NH_3, H_2O molekulėse yra tik σ ryšiai. Kai atominės orbitalės išsidėsto statmena jų simetrijos ašims kryptimi, susidaro π ryšiai. Tokius ryšius gali sudaryti dvi *p* ar *d* orbitalės (4 pav.). δ ryšius gali sudaryti atominės orbitalės, kurių $l \geq 2$ (4 pav.). Tarp dviejų atomų gali susidaryti tik vienas σ ryšys. Esant dvigubiesiems ir trigubiesiems ryšiams, be σ ryšio, būna ir π bei δ ryšiai, pavyzdžiui, C_2H_2 ir CO_2 molekulių susidarymo schemos 5 ir 6 paveiksluose.



4 pav. σ, π ir δ ryšių grafinis vaizdas

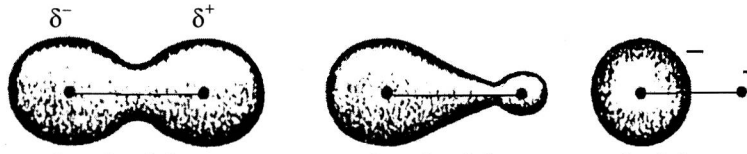


5 pav. Acetileno molekulės susidarymo schema



6 pav. Anglies dioksido susidarymo schema

Kovalentinio ryšio poliškumas. Kai kovalentinį ryšį sudaro vieno elemento atomai (O_2, Cl_2, H_2), jungiančiosios elektronų poros orbitalė (elektroninio debesėlio tankis) yra simetriška abiejų atomų branduolių atžvilgiu (7 pav.).



kovalentinis kovalentinis polinis joninis

7 pav. Elektroninio debesėlio pasiskirstymo skirtinguose ryšiuose schema

Tačiau jei molekulę sudaro skirtingų elementų atomai, jungiančiosios elektronų poros orbitalė pasislenka į tą pusę, kurioje yra didesnio elektrinio neigiamumo atomas (7 pav.). Pavyzdžiui, HCl molekulėje jungiančiosios elektronų poros orbitalė yra pasislinkusi arčiau Cl atomo, todėl chloro atomas įgauna neigiamąjį krūvį, o vandenilio atomas – teigiamąjį. Šie krūviai vadinami ***efektiniais atomų krūviais molekulėje.*** Vandenilio chlorido molekulėje vandenilio efektinis krūvis yra +0,17 elektrono krūvio dalies, o chloro –0,17. Dviatomių molekulių ryšio ir molekulės poliškumas dažniausiai sutampa. Daugiaatomių molekulių poliškumas priklauso nuo molekulės ryšių poliškumo ir krypties. Kiekybinė ryšio poliškumo charakteristika yra ***dipolinis momentas.*** Molekulės dipolinis momentas yra lygus visų ryšių dipolinių momentų vektorinei sumai. Molekulių dipolinius momentus galima nustatyti eksperimentiškai, išmatavus medžiagos dielektrinę skvarbą. Iš molekulės dipolinio momento galima spręsti apie geometrinę molekulės sandarą. Pavyzdžiui, CO_2 molekulė yra nepolinė ($\mu = 0$), ir tai rodo, kad abu ryšiai yra išsidėstę 180° kampu (6 pav.). H_2O molekulės poliškumas yra didelis ($\mu° = 6{,}13 \cdot 10^{-30}$ C·m), vadinasi, O–H ryšiai yra išsidėstę kampu (3 pav., b).

1.9.3. DONORINIS-AKCEPTORINIS (KOORDINACINIS) RYŠYS

Koordinacinis ryšys nuo kovalentinio ryšio skiriasi tuo, kad, susidarant koordinaciniam ryšiui, ligandai (elektronų poros donorai) perduoda nepadalytą elektronų porą kompleksadario (akceptoriaus) valentinio sluoksnio tuščiajai elektronų orbitalei. A. Verneris 1893 metais koordinaciniams junginiams pavartojo koordinacinio skaičiaus sąvoką, kuri apibūdina kompleksadario (centrinio atomo) gebą su ligandais sudaryti tam tikrą skaičių tiesioginių cheminių ryšių. Ligandais vadinami atomai arba atomų grupės, turinčios savo struktūroje nepadalytas elektronų poras, kurias prisijungdamas kompleksadarys įterpia į tuščias valentinio sluoksnio elektronų orbitales. Paprastai kompleksai sudaro daugiabriaunes geometrines figūras, o kompleksadario koordinacinis skaičius rodo tokių geometrinių formų viršūnių skaičių. Taisyklinga plokščiosios trikampės struktūros geometrinė forma turi tris, plokščiasis kvadratas – keturias, tetraedras – keturias, oktaedras – šešias, kubas – aštuonias, o dodekaedras – dvylika viršūnių.

Sąveikaujant deguonies ir anglies elementams, gali susidaryti CO ir CO_2 dujinės medžiagos. Susidarant CO dujoms, anglies atomo valentinio sluoksnio $2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^0$ elektronai sąveikauja su deguonies $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ elektronais. Grafiškai tai atrodytų taip:

Anglies atomo	$2s^2$	$2p_z^0$	$2p_y^1$	$2p_x^1$
	↑↓		↓	↓
Deguonies atomo	↑↓	↑↓	↑	↑
	$2s^2$	$2p_z^2$	$2p_y^1$	$2p_x^1$

Anglies atomas akceptorius koordinaciniu ryšiu į savo tuščią $2p_z^0$ elektronų orbitalę iš deguonies atomo donoro prisijungia $2p_z^2$ elektronų porą, o anglies ir deguonies atomų $2p_y^1$ ir $2p_x^1$ pavieniai elektronai sudaro du kovalentinius ryšius. Todėl pagal VR teoriją anglies(II) oksido CO molekulėje yra trejopas (= ir →) ryšys: vienas koordinacinis (→) ir du (=) kovalentiniai. Tai paaiškinama didele CO molekulės ryšio energija – 1069 kJ/mol.

Kompleksadariai turi didelį joninį potencialą (*Z/R*), sudarydami paprastus junginius, neišsemia savo potencinio pajėgumo ir geba dar pritraukti tam tikrą polinių neutralių molekulių arba papildomą jonų skaičių, sudaryti kompleksus. Pavyzdžiui, vario(II) sulfatas $CuSO_4$, papildomai sąveikaudamas su amoniaku, sudaro tetraaminovario(II) sulfatą:

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [H_3N : Cu : NH_3]SO_4.$$

Šiuo atveju keturios amoniako molekulės, kuriose yra azoto atomų, turinčių vieną nepadalytą elektronų porą, vario(II) jonui duoda keturias nepadalytas elektronų poras, sudaro tetraedrinės struktūros kompleksinį tetraaminovario(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ katijoną:

$4s^0$	$3d_{xy}^2$	$3d_{xz}^2$	$3d_{yz}^2$	$3d_{x^2-y^2}^2$	$3d_z^2$	$4p_x^0$	$4p_y^0$	$4p_z^0$
:NH_3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	: NH_3	: NH_3	: NH_3

Kompleksinėse medžiagose yra kelių tipų cheminiai ryšiai: liganduose – poliniai kovalentiniai, liganduose ir kompleksadariuose koordinaciniai ir kompleksuose su paprastais jonais – joniniai.

Didelį joninį potencialą turintys *d* metalų jonai turi stiprų poliarizuojamąjį poveikį molekulėms ir jonams ir gali sudaryti kompleksinius jonus. Sudarytų kompleksų patvarumas priklauso nuo ligandų ir kompleksadario sudaryto ryšio stiprio. Kai tarp ligandų ir kompleksadario susidaro joninė elektrostatinė sąveika, komplekso patvarumas didėja, didėjant kompleksadario krūviui ir mažėjant ligando spinduliui. Kai kompleksai turi kovalentinio pobūdžio koordina-

cinius ryšius, jų patvarumas didėja, didėjant ligando spinduliui. Pavyzdžiui, vario(I) kompleksiniai linijinės struktūros halogenidiniai kompleksai turi joninius koordinacinius ryšius, o vario, sidabro ir aukso cianidiniuose kompleksuose susidaro kovalentiniai koordinaciniai ryšiai:

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightarrow [CuCl_2]^- \quad \Delta G^0 = -31{,}8 \text{ kJ/mol},$$
$$Cu^+ + 2Br^- \rightarrow [CuBr_2]^- \quad \Delta G^0 = -33{,}5 \text{ kJ/mol},$$
$$Cu^+ + 2J^- \rightarrow [CuJ_2]^- \quad \Delta G^0 = -50{,}2 \text{ kJ/mol}.$$

$[Cu(CN)_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$ ir $[Au(CN)_2]^-$ kompleksų susidarymo iš jonų Gibso energijos atitinkamai būna –91,3; –119,7 ir –195,5 kJ/mol. Pagal komplekso susidarymo Gibso energijos dydį galima nustatyti komplekso koordinacinio ryšio kovalentiškumo laipsnį. Gibso energijos dydis taip pat lemia kompleksadario koordinacinį skaičių. Sąveikaujant kadmio Cd^{2+} katijonams su amoniaku, gali susidaryti $[Cd(NH_3)_2]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ir $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ amoniakatiniai kompleksai. Jų susidarymo Gibso energijos yra 27,2, –41,0 ir –29,7 kJ/mol. Iš čia sprendžiame, kad patvariausias yra tetraminokadmio $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksas.

Koordinacinėms medžiagoms yra būdingos paramagnetizmo (jonuose lieka indukuotas magnetizmas) ir diamagnetizmo savybės, kai elektromagnetiniame lauke jonai neįgauna išliekamojo magnetizmo. Pavyzdžiui, heksafluoroferato(III) $[FeF_6]^{3-}$ kompleksas yra paramagnetinis, o heksacianoferato(III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kompleksas – diamagnetinis. Susidarant kompleksui, pirmuoju atveju dalyvauja išorinės *4d* elektronų orbitalės, o antruoju – vidinės *3d* elektronų orbitalės.

Kovalentinio ir koordinacinio ryšio susidarymą aiškina VR ir MO teorijos.

1.9.4. METALIŠKASIS RYŠYS

Metališkasis ryšys susidaro tarp metalų atomų metalo gabale. Paprastai metalų valentiniame sluoksnyje yra nedaug elektronų, o daug tuščių elektronų orbitalių. Metalo gabalo atomų elektronai persigrupuoja į atitinkamas zonas, o valentinio sluoksnio elektronai sudaro valentinę elektronų zoną, kuri yra bendra metalo gabalo atomų branduoliams. Tie elektronai lemia metalo atomų ryšio ilgį, stiprumą ir energijos dydį. Didėjant periode elementų eilės numeriui, pavyzdžiui, einant nuo kalio (vienas valentinis elektronas) prie chromo (šeši valentiniai elektronai), pavienių – valentinių elektronų skaičius didėja nuo vieno iki šešių o kartu didėja metalų kietis, tankis ir lydymosi temperatūra.

Grynas metališkasis ryšys būdingas šarminiams ir šarminių žemių metalams, o *d* metaluose, be metališkojo ryšio, dar yra ir tam tikra dalis kovalentinio ryšio. Apie tai galima spręsti iš elektronų tankio pasiskirstymo atomuose. Metališkasis ryšys yra nekryptingas ir neįsotintas.

1.9.5. TARPMOLEKULINĖ SĄVEIKA IR VANDENILINIS RYŠYS

Tiek grynose medžiagose, tiek jų mišiniuose arba tirpaluose molekulės veikia viena kitą. Šios tarpmolekulinės sąveikos priežastis – tarpmolekulinės jėgos, kurios apskritai yra elektrinės prigimties, bet gana įvairios.

Tarp polinių molekulių – dipolių – pasireiškia tarpusavio trauka, nes dviejų molekulių dalys, turinčios priešingo ženklo krūvį, traukia viena kitą. Polinių molekulių sąveikos teoriją sukūrė P. Debajus, o ją toliau plėtojo B. Iljinas ir V. Tarasovas. Remiantis ja, padaryta tokia svarbiausia išvada: didesnė tikimybė, kad priešingi dviejų molekulių poliai yra atkreipti vienas į kitą, nes tokia būsena patvaresnė, traukos jėgos didesnės už stūmos jėgas. Aprašytoji polinių molekulių sąveika, nuo kurios priklauso tarpusavio trauka, vadinama orientacine, todėl jos energiją žymime su indeksu „or“. Aukštesnėje temperatūroje intensyvėja šiluminis judėjimas, todėl mažėja molekulių orientacijos tikimybė ir tarpmolekulinės sąveikos energija, kylant temperatūrai, mažėja.

Nepolinės molekulės lengvai poliarizuojasi veikiamos dipolinių molekulių arba jonų, ypač suartėdamos su jais; jose atsiranda indukuotieji dipoliai. Tokių dviejų indukuotųjų arba indukuotojo ir permanentinio dipolių sąveika vadinama indukcine arba poliarizacine. P. Debajaus teigimu (1920 m.), šios molekulių sąveikos energija nepriklauso nuo temperatūros, o priklauso nuo molekulių poliarizuojamumo ir yra atvirkščiai proporcinga atstumui, pakeltam šeštuoju laipsniu, vadinasi, labai smarkiai mažėja, didėjant atstumui tarp molekulių, ir didesnę reikšmę įgyja tik molekulėms labai suartėjus.

Tirpaluose labai svarbi yra jono sąveika su dipoliu, t. y. su poline molekule, nes nuo šios sąveikos priklauso elektrolitų tirpumas vandenyje ir kituose poliniuose skysčiuose. Jos energija apskaičiuojama iš termocheminių duomenų. Kai kurie kompleksiniai jonai susidaro dėl traukos jėgų tarp paprasto jono ir gretimų molekulių indukuotųjų dipolių.

Be aptartų tarpmolekulinės sąveikos rūšių, dar egzistuoja vadinamoji dispersinė molekulių sąveika (F. Londonas, 1930 m.). Toks pavadinimas kilo iš to, kad šios sąveikos kiekybinė teorija susijusi su šviesos dispersijos teorija. Jos priežastis yra akimirkiniai dipoliai, atsirandantys atomuose ir molekulėse ir sukeliantys molekulių tarpusavio trauką. Elektronų sukimosi dažnis atomuose daug didesnis už atomų virpesių dažnį molekulėse, o tuo labiau už molekulių susidūrimų dažnį. Todėl suartėjus atomams arba molekulėms, šiek tiek pakinta elektronų judėjimas: suartėjusiuose atomuose susiderina elektronų judesių ritmas, nes tai atitinka mažesnę sistemos energijos atsargą ir sąlygoja molekulių tarpusavio trauką.

Dispersinės sąveikos energija nepriklauso nuo temperatūros ir yra atvirkšiai proporcinga tapmolekuliniam atstumui. Taip veikia viena kitą visos molekulės – vienodos ir skirtingos, polinės ir nepolinės.

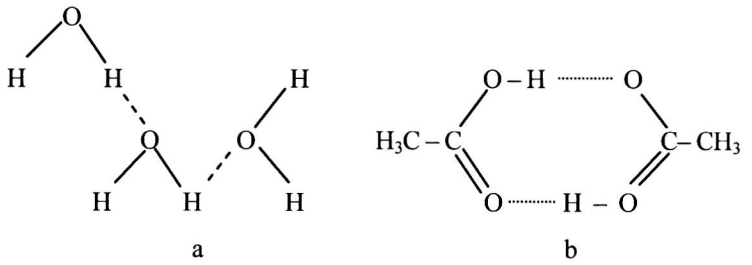
Iš to, kas išdėstyta, aišku, kad polinių medžiagų tarpmolekulinė trauka turi būti stipresnė negu nepolinių. Todėl pirmųjų virimo temperatūra esti aukštesnė, nes dėl molekulių poliškumo atsiranda papildoma tarpmolekulinė trauka.

Kai molekulės labai suartėja, be traukos jėgų, ima veikti ir stūmos jėgos, nes jas sukelia elektronų stūmimasis ir kiti efektai. Šios jėgos labai smarkiai didėja mažėjant tarpmolekuliniams atstumams; kai šie atstumai gana maži, stūmos jėgos tampa didesnės už traukos jėgas.

Visos molekulių tarpusavio traukos ir stūmos jėgos bendrai vadinamos tarpmolekulinėmis, arba van der Valso, jėgomis. Olandų tyrinėtojas van der Valsas pirmasis šias jėgas tyrė ir į jas atsižvelgė sudarydamas realiųjų dujų būsenos lygtį. Šių jėgų sąlygojamo ryšio energija būna apytiksliai lygi 0,1÷10 kJ/mol.

Atskiras tarpmolekulinės sąveikos tipas yra vandenilinis ryšys. Jis susidaro vienose molekulėse esant OH grupėms, o kaimyninėse molekulėse esant labai neigiamo elektringumo fluoro, deguonies ir azoto atomams. Vandenilinio ryšio susidarymas aiškinamas tuo, kad O-H grupėse kovalentinį ryšį sudaranti elektronų pora yra smarkiai perstumta į deguonies atomą. Todėl grupėje O-H vandenilio atomas yra smarkiai protonizuotas (beveik praradęs elektroną, t. y. teigiamai poliarizuotas) ir su kaimyninių molekulių F, O arba N atomais sudaro stiprią elektrostatinę sąveiką, kuri vadinama vandeniliniu ryšiu.

Taigi H atomas, būdamas susijungęs su F arba O, gali dar jungtis su kitu atomu. Dėl to HF ir H_2O molekulės turi ryškų polinkį jungtis su kitomis molekulėmis, visų pirma su lygiomis sau, – asocijuotis, taip pat įeiti į sudėtingesnes daleles – sudaryti kompleksus, pavyzdžiui, kai kuriuos kristalinius hidratus.



a b

8 pav. Vandeniliniai ryšiai vandens (a) ir acto rūgšties (b) molekulėse

Vandenilinio ryšio energija siekia 20÷40 kJ/mol ir yra didesnė negu kitų tarpmolekulinės sąveikos rūšių energija. Tai sukelia vandens, acto rūgšties, etilo alkoholio ir kitų medžiagų molekulių asociaciją ir susidaro molekulių asociatai.

1.10. TIRPALAI

Tikruose tirpaluose ištirpintų medžiagų (tirpinio) molekulės išsiskaido iki molekulių (neelektrolitų) arba (elektrolitų) jonų. Tikrieji tirpalai yra vienalytės (homogeniškos) sistemos. Tirpinio kiekis tirpalo tūrio vienete vadinamas jo koncentracija. Tirpalų savybės priklauso nuo jų koncentracijos ir pagrindinė tirpalo savybė yra jo koncentracija. Tirpinio tirpumą tirpiklyje nusako jo sočiojo tirpalo koncentracija. Kylant tirpalo temperatūrai, kietųjų kūnų tirpumas tirpikliuose didėja, o dujinių medžiagų tirpumas mažėja.

Tirpalai dažniausiai siejami su skystu tirpikliu; susidaro skysti tirpalai. Tačiau tirpalai gali būti dujiniai (oras) ir kieti (metalų lydiniai). Dvikomponenčiai tirpalai yra paprasčiausi, Jie sudaryti iš vieno tirpiklio ir vieno tirpinio. Kai tam tikroje temperatūroje tirpinys tirpiklyje nepasiekia savo tirpumo ribos, turime nesotųjį tirpalą, o kai tirpinys pasiekia tirpumo ribą, – sotųjį tirpalą. Sotusis tirpalas dar vadinamas koncentruotu, o nesotusis – praskiestu.

Koncentracija chemijoje išreiškiama procentais (tirpinio gramų kiekiu, lygiu procentams šimte gramų tirpalo) arba moliais, t. y. tirpinio molių skaičiumi litre tirpalo. Pirmuoju atveju ją vadiname tirpalo procentine, o antruoju – moline koncentracija. Kai tirpinio molis yra ištirpintas tirpiklio kilograme, turime molialinės koncentracijos tirpalą.

Dujų tirpimas skysčiuose. Dujų tirpumą skysčiuose apibūdina Henrio dėsnis, teigiantis, kad dujų tirpumas skysčiuose yra tiesiog proporcingas dujų slėgiui į skysčio paviršių. Henrio ir Daltono dėsnis teigia, kad dujų mišinio atskiro komponento tirpumas skystyje yra tiesiog proporcingas mišinio atskiro komponento parcialiniam slėgiui į skysčio paviršių.

Skysčių garų slėgis. Skystų medžiagų dalelių kinetinė energija yra nedaug mažesnė už jų tarpmolekulinę traukos jėgą ir skysčiai truputį garuoja, sudarydami virš skysčio atitinkamą garų slėgį. Skysčio sočiųjų garų slėgis P nusakomas Raulio dėsniu, kuris teigia, kad tirpiklio sočiųjų garų slėgio P_0 sumažėjimas yra tiesiog proporcingas tirpinio molinei koncentracijai:

$$P_0 - \frac{P}{P_0} = \frac{n}{N+n},$$

čia: P_0 – tirpiklio garų slėgis,
P – tirpalo garų slėgis,
n – tirpinio molekulių skaičius,
N – tirpiklio molekulių skaičius.

Molekulinė koncentracija $\frac{n}{N+n}$ reiškia molekulių santykį ir jį galima reikšti procentais arba gramų kiekiu šimte gramų tirpalo.

Nelakaus tirpinio tirpalo virimo temperatūra yra aukštesnė negu gryno tirpiklio, o tokio tirpalo užšalimo temperatūra yra žemesnė negu gryno tirpiklio.

Pagal ***Raulio dėsnį*** tirpalo virimo temperatūros pakilimas ir užšalimo temperatūros pažemėjimas (depresija) yra tiesiog proporcingas tirpalo molialinei koncentracijai, t. y. molių skaičiui kilograme tirpiklio. Vieno molialinio tirpalo virimo temperatūros padidėjimas vadinamas ebulioskopine (lot. *Ebullio* – verdu) E, o užšalimo temperatūros pažemėjimas – krioskopine (gr. *kryos* – šaltis) K konstanta. Vandens ebulioskopinė konstanta E = 0,52, o krioskopinė konstanta – K = 1,86.

Osmosinis slėgis. Tirpalams būdinga pastanga savaime išlyginti tirpinio koncentraciją. Tirpinio molekulės difunduoja į sritis, kuriose jo koncentracija yra mažesnė. Tirpalo pastanga išlyginti savo koncentraciją per puslaidę membraną vadinama osmoze, o sotesnio tirpalo slėgį į puslaidę membraną – osmosiniu slėgiu. Puslaidės membranos praleidžia gryną vandenį, bet nepraleidžia tirpalo. Osmosinis slėgis nustatomas osmometru. Pasak Vant-Hofo, tirpalo osmosinis slėgis tam tikroje temperatūroje prilygsta dujų slėgiui, kurį tirpinys turėtų būdamas dujų būsenos, bet užimtų tirpalo tūrį. Tirpalų osmosiniam slėgiui galioja dujų dėsniai. Jis nusakomas dujų būsenos lygtimi:

$$P \cdot V = R \cdot T, \text{ arba pertvarkius } P = P_0 \cdot \frac{T}{273}.$$

1.11. ELEKTROLITINĖ DISOCIACIJA

Binariniai junginiai sudaro polines ir nepolines molekules. Kuo didesnis sąveikaujančių elementų neigiamojo elektringumo skirtumas, tuo labiau poliarizuotos molekulės susidaro jiems sąveikaujant.

Nepolines molekules sudaro sąveikaudami mažo neigiamojo elektringumo skirtumo elementai. Tokiose molekulėse sudarytos molekulinės elektronų orbitalės vienodu laipsniu priklauso abiejų atomų branduoliams, nesusidaro neigiami ir teigiami jonai ir tarp jų nėra elektrostatinės sąveikos. Pavyzdžiui, metano CH_4 molekulėje vandenilio ir anglies neigiamasis elektringumas yra 2,1 ir 2,55; fosfine PH_3 – 2,19 ir 2,1; vandenilio telūride H_2Te – 2,1 ir 2,1, t. y. šių elementų neigiamieji elektringumai beveik lygūs. Nepolinių molekulių teigiamųjų ir neigiamųjų krūvių centrai sutampa su jų masių centrais. Metano CH_4 molekulės krūvio ir masės centrai sutampa ir vandenilio atomai simetriškai išsidėstę aplink anglies atomą.

Polines molekules sudaro sąveikaudami skirtingo neigiamojo elektringumo elementų atomai. Tuo atveju sudarytos molekulinės elektronų orbitalės būna labiau pritrauktos prie didesnio neigiamojo elektringumo elemento atomo, jų krūvių ir masės centrai nesutampa ir tarp teigiamojo ir neigiamojo krūvių

susidaro atstumas, kuris lemia molekulės poliškumą. Polinės molekulės dar vadinamos dipolinėmis. Jų krūvių nesutapimas vadinamas dipoliu.

Polinių molekulių dipolio ilgio *d* ir elektrono krūvio *e* sandauga vadinama elektrinio dipolio momentu:

$$\mu = d \cdot e.$$

Vandens molekulės dipolio momentas μ yra lygus $1{,}84 \cdot 10^{-19}$ elektrostatinių vienetų. Dipolio momentas $1 \cdot 10^{-19}$ elektrostatinių vienetų vadinamas debajumi ir žymimas *D*.

Nepolinių molekulių dipolio momentas lygus nuliui, o polinių molekulių jis kinta nuo 0 iki 10 debajų. Daugiaatomių molekulių dipolio momentas yra atskirų cheminių ryšių dipolių geometrinė vektorių suma.

Polinės molekulės, tarpusavyje sąveikaudamos, orientuojasi priešingų krūvių poliais. Nepolinės molekulės vienos kitų neveikia ir erdvėje būna netvarkingai išsidėsčiusios.

Elektrolitais vadinamos medžiagos, kurios vandeniniuose tirpaluose susiskaido į jonus ir suteikia jiems laidumą elektrai. Vanduo yra universalus tirpiklis ir jo savybes lemia didelis molekulių dipolio momentas $\mu = 1{,}84$ *D*, didelė dielektrinė konstanta (81), stiprus vandens molekulių tarpusavio vandenilinis ryšys, maža vandens molekulinė masė, kampinė molekulės struktūra, jo gebėjimas kompleksuose būti ligandu, taip pat jono ir dipolio sąveikos dalyviu.

Neorganines rūgštis, šarmus ir vandenyje tirpias druskas vandens molekulės suskaido į katijonus ir anijonus. Tokių medžiagų vandeniniai tirpalai yra laidūs elektros srovei, o tirpiniai vadinami antros rūšies laidininkais. Vykstant reakcijoms vandeniniuose tirpaluose pagal Bartlio dėsnį, susidaro mažai disocijuoti, dujiniai ir netirpūs reakcijų produktai, pasišalinantys iš sistemos. Pavyzdžiui, neutralizacijos reakcijose, rūgščių vandenilio jonai su bazių hidroksido jonais sudaro beveik nedisocijuotą vandenį; išstūmimo reakcijose stiprios rūgštys iš silpnų rūgščių druskų išstumia silpnas rūgštis, o šarmai iš silpnų bazių druskų išstumia silpnas bazes; nusodinimo reakcijose iš dviejų gerai vandenyje tirpstančių druskų susidaro trečia, vandenyje beveik netirpi druska ir t. t.

Elektrolitinės disociacijos teoriją 1887 metais pasiūlė Sv. Arenijus. Pagal šią teoriją, rūgštys, šarmai ir druskos vandeniniuose tirpaluose savaime suskyla į katijonus ir anijonus. Tirpaluose susidarę jonai yra visiškai laisvi ir elgiasi kaip dujų dalelės.

Elektrolitų disociacijai turi įtakos elektrolito kristalų gardelių energija, molekulių cheminio ryšio poliškumo laipsnis ir tarpjoninio ryšio energija, elektrolito ir vandens molekulių tarpusavio sąveikos energija, hidratuotų jonų susidarymo energija ir tirpalo temperatūra. Kadangi elektrolitų disociacija yra endoterminis procesas, temperatūros kėlimas disociacijai yra teigiamas reiškinys.

Tirpdamos vandenyje bavandenės druskos ne tik skaidosi į jonus, bet ir sąveikauja su vandens molekulėmis – jonai hidratuojasi. Pavyzdžiui, tirpstant bevandeniam magnio sulfatui, susidaro kizerito $MgSO_4 \cdot H_2O$, epsomito $[Mg(H_2O)_6]SO_4$ ir karčiosios druskos $[Mg(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ hidratai. Jų susidarymo entalpės pokyčiai atitinkamai lygūs –84,9, –55,7 ir +15,9 kJ/mol.

Vandens molekulių veikiamos joninės struktūros medžiagos tiesiog išsiskaido jonais – liberalizuojasi, o lengvai disocijuojančių (stiprių elektrolitų) ir silpnai disocijuojančių (silpnų elektrolitų) medžiagų molekulės yra skaidomos į hidratuotus jonus:

$$CH_3COOH + (n+m)H_2O \rightarrow CH_3COO^-nH_2O + H^+mH_2O,$$

čia n ir m – hidratuotų vandens molekulių skaičius.

Disociacijos pusiausvyra. Disocijuojant silpniems elektrolitams, pavyzdžiui, acto rūgščiai, susidarę hidratuoti acetato ir vandenilio jonai netvarkingai juda, susidurdami tarp savęs ir su vandens molekulėmis. Elektrolitų disociacijoje susidarę jonai susidūrę gali asocijuoti, t. y. vėl sudaryti nedisocijuotas acto rūgšties molekules, kurios vėl gali disocijuoti į jonus. Tirpale visą laiką vyksta elektrolitų molekulių disociacija į jonus ir jų jonų asociacija į molekules. Esant tam tikrai temperatūrai ir elektrolito koncentracijai, pasiekiamas momentas, kai elektrolito molekulių disociacijos ir jonų asociacijos greičiai susilygina. Tokia būsena vadinama dinamine pusiausvyra. Elektrolitų pusiausviroji disociacija žymima $\rightleftarrows$.

Disociacijos laipsnis. Acto rūgšties jonams asocijuojant, jų susidūrimų skaičius tirpale didėja tiesiog proporcingai jonų koncentracijai. Todėl jonų asociacija yra tiesiog proporcinga elektrolito koncentracijai. Skiedžiant tirpalą, jonų susidūrimo galimybė mažėja ir molekulės gali disocijuoti didesniu laipsniu, o didėjant jonų koncentracijai, jonai gali dažniau susidurti ir didėja jų asociacijos polinkis. Todėl elektrolitų gebą disocijuoti Sv. Arenijus nusakė disociacijos laipsniu α, t. y. tirpale disocijuotų elektrolito molekulių ir visų elektrolito molekulių santykiu:

$$\alpha = \frac{\text{disocijuotų molekulių skaičius}}{\text{visų elektrolito molekulių skaičius}}.$$

Elektrolito disociacijos laipsnis didėja, kylant temperatūrai (disociacija yra endoterminis reiškinys) ir mažėjant elektrolito koncentracijai tirpale.

Visos rūgštys yra vandenilio jonų, o visos bazės – hidroksido jonų nešiklės, t. y. rūgštys vandeniniuose tirpaluose atskelia vandenilio jonus, o bazės – atskelia hidroksido jonus. Rūgščių geba atskelti vandenilio jonus, o bazių geba atskelti hidroksido jonus yra jų stiprumo matas. Stiprių rūgščių (druskos

rūgštis, sulfato, nitrato ir t. t.) ir šarmų disociacijos laipsnis būna 30÷100 %. Silpnų rūgščių (karbonato, silikato, borato ir t. t.) ir silpnų bazių (amonio, aliuminio ir t. t.) disociacijos laipsnis būna mažesnis negu 3 %.

Polivandenilinės rūgštys (sulfato, karbonato, fosfato ir kt. rūgštys) ir polihidroksidinės bazės (aliuminio, cinko, geležies ir kt. bazės) vandeniniuose tirpaluose disocijuoja (skaidosi) stadijomis:

$$H_3PO_4 + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4^- + [H_3O]^+ \text{ pirmoji stadija,}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + [H_3O]^+ \text{ antroji stadija,}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow PO_4^{3-} + [H_3O]^+ \text{ trečioji stadija.}$$

Polivandenilinių rūgščių ir polihidroksidinių bazių pirmoji disociacijos stadija vyksta lengvai, o kitos gerokai sunkiau. Polivandenilinių rūgščių vandenilio jonų koncentraciją lemia jų pirmoji disociacijos stadija.

Elektrolitų tirpaluose elektros krūvius nuo vieno elektrodo prie kito elektrodo perneša jonai. Tirpalo laidumas elektrai priklauso nuo jonų koncentracijos tirpale. Pagal tirpalų laidumą elektrai, galima apskaičiuoti elektrolito jonų koncentraciją ir elektrolito disociacijos laipsnį.

Vandenyje tirpios druskos disocijuodamos sudaro metalų katijonus ir rūgščių anijonus.

Vandens disociacija. Nustatyta, kad 700 °C temperatūros vandenilis sąveikaudamas su deguonimi sprogsta. Esant 4000÷5000 °C temperatūrai, vandens molekulės termiškai disocijuoja į vandenilį bei deguonį ir taip pat sprogsta, t. y. vyksta grįžtamoji reakcija ir iš vandens garų susidaro vandenilio ir deguonies dujos:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2.$$

Esant 700 °C temperatūroje, vandens garai pradeda skaidymosi ir skaidimosi greitis didėja, kylant temperatūrai. Daugelis cheminių reakcijų vyksta į abi puses – yra grįžtamosios. Jos užrašomos nurodant vyksmo galimybę:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O.$$

Reakcijos greitis iš kairės pusės į dešinę žymimas V_1, o atbuline kryptimi – V_2. Kai tiesioginės ir grįžtamosios reakcijų greičiai susilygina, t. y. kai $V_1 = V_2$, cheminė reakcija yra chemiškai dinamiškai pusiausvira. Dinaminės pusiausvyros sąlygomis susidariusių medžiagų molių skaičius yra lygus suskylančių medžiagų molių skaičiui. Taikant abiejų krypčių reakcijoms veikiančių masių dėsnį, tiesioginės reakcijos greitis yra tiesiog proporcingas sąveikaujančių medžiagų koncentracijų sandaugai. Grįžtamosios reakcijos greitis yra lygus reakcijos produktų koncentracijų sandaugai:

$$V_1 = k_1[H_2]^2\,[O_2] \text{ ir } V_2 = k_2[H_2O]_2.$$

Didžiausias reakcijos greitis yra sąveikos pradžioje, o paskui jis nuosekliai mažėja. Daugelyje reakcijų susidaro tarpiniai produktai ir aktyvintieji kompleksai. Todėl medžiagoms sąveikaujant, molekulių cheminius ryšius ne visuomet būtina nutraukti. Sąveikaujant dujoms, jų aktyvacijos energija dažnai būna lygi nuliui. Vandeniniuose tirpaluose sąveikaujančių jonų aktyvacijos energija (reikia pergrupuoti hidratuotus jonus) taip pat artima nuliui. Kuo didesnė aktyvacijos energija, tuo didesnis reakcijos greičio temperatūrinis koeficientas, t. y. reakcijos greičio padidėjimas, pakėlus temperatūrą 10 °C.

Kai cheminės reakcijos vyksta keliomis stadijomis, jų greitis yra lygus lėčiausios stadijos greičiui. Tokių reakcijų priklausomybė nuo sąveikaujančių medžiagų koncentracijų gali būti labai netikėta.

Heterogeninės reakcijos vyksta fazių paviršiuje ir priklauso nuo dujų koncentracijos arba jų parcialinio slėgio. Skysčio sąveikos su kietuoju kūnu greitis priklauso nuo skystos medžiagos koncentracijos ir nuo kietos medžiagos paviršiaus dydžio bei jos paviršinės energijos.

1.12. CHEMINĖ PUSIAUSVYRA

Cheminė pusiausvyra nusakoma La-Šateljė taisykle arba principu, kad dėl išorės jėgos poveikio cheminė pusiausvyra pasistumia tiek, kad sistemos pasipriešinimas atitiktų veikiančią jėgą. Izoterminėmis (pastovios temperatūros) sąlygomis susidaro du vandens garų moliai iš dviejų vandenilio ir vieno deguonies molio ir sistemos tūris sumažėja (nuo 3 iki 2), o skylant dviem vandens garų moliams, išsiplečia (nuo 2 iki 3) vandens garų sistema:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O.$$

Kai sąveika vyksta izochorinėmis sąlygomis (pastovaus tūrio), atitinkamai pakinta sistemos slėgis. Padidinus sistemos tūrį, atitinkamai sumažėja jos slėgis. Kai sąveikaujančių medžiagų ir reakcijos produktų molekulių skaičius nekinta, reakcijų pusiausvyrai slėgio pokytis įtakos neturi.

Medžiagų koncentracija vadinamas medžiagos masės kiekis sistemos (šiuo atveju H_2, O_2 ir H_2O) tūrio vienete. Reakcijose dalyvaujančių medžiagų molinės koncentracijos žymimos, nurodant jų cheminę sudėtį laužtiniuose skliaustuose, pavyzdžiui, vandenilio koncentracija $[H_2]$, vandens garų koncentracija $[H_2O]$ ir t. t. Medžiagų molinės koncentracijos pokytis per laiko vienetą yra vadinamas reakcijos greičiu. Tiesioginės reakcijos greitis

$$V_1 = k_1[H_2]^2[O_2].$$

Čia k_1 yra reakcijos greičio proporcingumo konstanta; laipsnių rodikliais nurodomas reakcijoje dalyvaujančios medžiagos molių skaičius.

Bendruoju atveju esant sąveikai A $\rightleftarrows$ B + C, tiesioginės reakcijos greitis $V_1 = k_1[A]$, o grįžtamosios reakcijos greitis

$$V_2 = k_2 \cdot [H_2O]^2.$$

Kai sistema pusiausvira, $V_1 = V_2$, tada $k_1 \cdot [H_2]^2 [O_2] = k_2 \cdot [H_2O]^2$ ir

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]}.$$

Reakcijos greičio proporcingumo konstantos k_1 ir k_2 nustatytomis aplinkos sąlygomis yra pastovūs dydžiai ir jų santykis taip pat yra pastovus dydis ir vadinamas reakcijos pusiausvyros konstanta K.

Reakcijos pusiausvyros konstanta išreiškiama reakcijos produktų molinių koncentracijos sandaugos ir reaguojančių medžiagų molinių koncentracijų sandaugos santykiu. Bendruoju atveju

$$K = \frac{[B] \cdot [C]}{[A]} \text{ arba } K = \frac{[B]^b [C]^c}{[A]^a}.$$

Veikiančių masių dėsnis labai gerai apibūdina silpnų elektrolitų tarpusavioę sąveiką, silpnų elektrolitų disociaciją, kietų nuosėdų susidarymą, silpnų rūgščių ir silpnų bazių liekanų hidrolizę ir t. t.

Acto rūgšties CH_3COOH disociacijoje susidaro:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+.$$

Taikant veikiančių masių dėsnį acto rūgšties disociacijai, disocijavusių molekulių skaičius yra lygus rūgšties koncentracijai, padaugintai iš disociacijos laipsnio α, t. y. $[CH_3COOH] \cdot \alpha$. Susidariusių acetato CH_3COO^- ir vandenilio H^+ jonų koncentracijos yra $[CH_3COO^-] \cdot \alpha$ ir $[H^+] \cdot \alpha$. Nedisocijavusios acto rūgšties koncentracija yra lygi pradinei rūgšties koncentracijai, atėmus disocijavusių molių koncentraciją, t. y.

$$[CH_3COOH] - [CH_3COOH] \cdot \alpha, \text{ arba } (1 - \alpha)\, CH_3COOH.$$

Įrašę medžiagų koncentracijas į pusiausvyros konstantos lygtį, gauname:

$$K = \frac{[CH_3COOH] \cdot \alpha \cdot [CH_3COOH] \cdot \alpha}{(1 - \alpha) \cdot [CH_3COOH]}, \text{ arba}$$

$$K = \frac{[CH_3COOH]\cdot\alpha^2}{1-\alpha}.$$

Reakcijos pusiausvyros konstanta yra patogus dydis, nes bet kurioje temperatūroje nepriklauso nuo medžiagų koncentracijos. Silpnų elektrolitų disociacijos laipsnis yra mažas skaičius ir todėl skirtumą $1 - \alpha$ galima laikyti apytikriai lygiu vienetui. Tada $K = \alpha^2/C$ arba $\alpha = (K\cdot C)^{1/2}$, kur C – silpno elektrolito molinė koncentracija. Tai reiškia, kad silpnų elektrolitų disociacijos laipsnis proporcingai didėja, didėjant tirpalų praskiedimui.

Stiprioms rūgštims, šarmams ir druskoms (stipriems elektrolitams) Ostvaldo praskiedimo dėsnis negalioja. Jiems yra taikomos stiprių elektrolitų taisyklės.

Reakcijos tirpaluose. Medžiagų sąveikai vandeniniuose tirpaluose tirpiklis turi nedidelę įtaką, nes juose vykstančių reakcijų mechanizmas yra toks pat kaip ir dujose. Kai reaguojančių medžiagų molekulėms tirpiklis turi didelesnę įtaką, jis gali pakeisti sąveikos mechanizmą, reakcijų kryptį ir net reakcijų produktų cheminę sudėtį. Daugelis reakcijų vyksta tik atitinkamomis sąlygomis, pavyzdžiui, joninės reakcijos geriau vyksta poliniuose tirpikliuose.

Paprasti jonai tarpusavyje sąveikauja dideliu greičiu, nes jų sąveikos aktyvacijos energija nedidelė. Tokių reakcijų greitis priklauso nuo reaguojančių medžiagų jonų difuzijos į sąveikos zoną greičio. Lėčiau susidaro kompleksinės medžiagos. Susidarant kompleksams, suardomos reaguojančių medžiagų struktūros ir formuojamos kompleksų struktūros.

Pirminis druskų efektas. Joninių reakcijų greičiui įtakos turi pirminis druskų efektas, t. y. indiferentinių elektrolitų priedai. Vykstant

$$A + B \rightarrow C + D$$

medžiagų sąveikai, jos reakcijos greičio konstanta

$$\lg k = \lg k_0 + 2Z_A\cdot Z_B\cdot I^{1/2},$$

kur I – tirpalo joninė jėga;

k_0 – reakcijos greitis begalinio praskiedimo atveju.

Didėjant tirpalo joninei jėgai I, kai Z_A ir Z_B krūvių ženklai yra vienodi, joninė įtaka didėja, o kai krūvių ženklai skirtingi, – mažėja.

Antrinio druskų efekto poveikis reakcijų greičiams išryškėja, jas katalitiškai veikiant H^+ ir HO^- jonais. Šis efektas pasireiškia tuo, kad į tirpalus dedami druskos priedai keičia silpnų rūgščių arba silpnų bazių disociaciją ir veikia H^+ ir HO^- jonų koncentracijas.

Cheminis gimiringumas. Vykstant reakcijai $aA + bB \rightarrow nN + mM$, susidaro pusiausvyra, kuri nusakoma pusiausvyros konstanta:

$$K = \frac{[N]^n \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Tokių reakcijų cheminis gimiringumas A apskaičiuojamas pagal termodinaminę lygtį:

$$A = R \cdot T \cdot 2{,}3026 \cdot \left[\lg \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[N]^n \cdot [M]^m} - \lg K \right];$$

čia R – 8,314 J arba 1,985 kal;
K – absoliučioji temperatūra 298,15 °C.

Iš lygties matyti, kad cheminė trauka susijusi su reaguojančių medžiagų koncentracijomis ir jų santykiu su reakcijų produktų koncentracijomis. Kai reaguojančių medžiagų koncentracijos lygios vienetui, gauname:

$$A = -R \cdot T \cdot 2{,}3026 \lg K \text{ arba } A = -5{,}7 \lg K.$$

Taip apskaičiuojamas standartinėmis sąlygomis reakcijose dalyvaujančių medžiagų cheminis gimiringumas. Reakcijų standartinis cheminis gimiringumas bet kurioje temperatūroje lygus

$$A = -1{,}985 \cdot 298{,}15 \cdot 2{,}3026 \lg K = -1362{,}74 \lg K \text{ kal}, \quad \text{arba} \quad -5{,}707 \lg K \text{ kJ}.$$

Medžiagų cheminio gimiringumo kiekybinis matas yra reakcijų Gibso energija.

Vandens joninė sandauga taikoma vandens disociacijai. Vandens disociacijai taikant veikiančių masių dėsnį, gaunama pusiausvyros konstanta:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O]}.$$

Vandens viename litre yra 1000/18 = 55,5 molio. Disocijuojant vandeniui, susidaro atitinkamas vandenilio ir hidroksido jonų kiekis. Neutraliame vandenyje vandenilio ir hidroksido jonų koncentracijos yra vienodos, t. y. $[H^+] = [HO^-]$. Pastovioje temperatūroje vandenilio ir hidroksido jonų koncentracijos ir koncentracijų sandauga yra pastovus dydis. Vandens disociacijai taikant veikiančių masių dėsnį, gaunama:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HO^-]}{55{,}5} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}, \text{ arba } K_w = [H^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}.$$

Vandens disociacijos konstanta dar vadinama vandens jonine sandauga. Neutraliame vandenyje $[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$.

Vandeniniuose tirpaluose vandenilio jonų koncentraciją Siorenso siūlymu, pradėta žymėti vandenilio jonų koncentracijos neigiamu dešimtainiu loga-

ritmu. Tokia vandenilio jonų koncentracija vadinama tirpalo vandeniliniu rodikliu pH, t. y. $pH = -lg[H^+]$. Rūgščių tirpalų pH dydis kinta nuo 0 iki 7, o bazinių – nuo 7 iki 14. Atitinkamai hidroksido jonų koncentracijos neigiamas logaritmas arba pOH rodiklis, $pOH = 14 - pH$.

Kylant tirpalų temperatūrai, jų pH ir pOH didėja. Dėl to aukštesnėje temperatūroje vandens cheminis aktyvumas yra didesnis.

Vandenilio jonai (protonai) arba jų hidratuotos dalelės hidroksonio $[H^+]\cdot H_2O = [H_3O^+]$ ir oksonio $[H^+]\cdot 8H_2O$ jonai yra kur kas judresni negu kiti rūgščių, bazių ir druskų jonai. Jie turi didelę įtaką vykstančių cheminių procesų greičiui.

Vanduo yra geras polinis tirpiklis. Medžiagų tirpimo entalpę lemia jų agregatinė būsena, tirpinio kristalų gardelės energija, tirpinio ir tirpiklio molekulių sąveikos energija ir aplinkos temperatūra.

1.13. CHEMINIŲ REAKCIJŲ TIPAI

Cheminių junginių ir cheminių reakcijų klasifikavimas padeda geriau suprasti elementų ir jų junginių savybes, jų galimus cheminius pokyčius. Tačiau reikia atsižvelgti į tai , kad kiekviena klasifikacija yra sąlyginė ir ją reikia vertinti kritiškai.

Pagal elektronų perdavimo pobūdį cheminės reakcijos skirstomos į penkias grupes:

1) redokso reakcijos, kintant reaguojančių medžiagų atomų oksidacijos skaičiams;
2) reakcijos, kuriose susidarant kompleksams, elektronų poros perduodamos donoriniu-akceptoriniu mechanizmu;
3) protonų perdavimo reakcijos, kintant medžiagų rūgštingumui;
4) atomų ir molekulių sudėties pokyčio reakcijos, nekintant cheminių ryšių skaičiui (pakaitų reakcijos);
5) disociacijos, asociacijos ir agregacijos reakcijos.

Redokso reakcijos. Nors molekulėse atomai yra sujungti valentingumo principu, tačiau chemikams atomų oksidacijos laipsnio sąvoka yra suprantamesnė. Atomų oksidacijos laipsnis yra susijęs su jų atiduotų arba prisijungtų elektronų skaičiumi. Pavyzdžiui, aliuminio atomas atiduoda savo tris valentinius elektronus ir jo oksidacijos laipsnis lygus +3, o chloro atomas prijungia vieną elektroną ir jo oksidacijos laipsnis yra –1. Nepolinėse kovalentinėse molekulėse (H_2, O_2, F_2 ir t. t.) atomai pasidalija valentinius elektronus ir jų oksidacijos laipsnis lygus nuliui. Sudėtinio junginio atomų oksidacijos laipsnių suma lygi nuliui. Pavyzdžiui, H_3PO_4 molekulėje: $3(+1) + X + 4(-2) = O$ ir $X = +5$.

Vykstant redokso procesams, kinta elementų atomų oksidacijos laipsniai:

$$Mg^0 + H_2^{2(+1)}SO_4 \rightarrow H_2^0 + Mg^{+2}SO_4 .$$

Elektronus atiduodantys medžiagų atomai, jonai arba molekulės vadinami ***reduktoriais***, o elektronus prijungiantys molekulės, jonai arba atomai vadinami ***oksidatoriais***. Svarbiausi reduktoriai yra labai aktyvūs metalai, neigiamo oksidacijos laipsnio nemetalai ir mažo oksidacijos laipsnio metalų katijonai, pavyzdžiui, Fe^{2+}, Sn^{2+}, J^-, S^{2-}, elektrolizės katodas. Svarbiausi oksidatoriai yra halogenų ir chalkogenų elementai, peroksidiniai junginiai ir oksoanijonai, turintys savo sudėtyje aukšto oksidacijos laipsnio atomų, pavyzdžiui, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^-, ClO^-, ClO_3^-, H_2O_2, Na_2O_2, elektrolizės anodas. Dažnai redokso procese, susidarant iš paprastų jonų oksoanijonams, dalyvauja vandens molekulės arba šarminio tirpalo HO^- jonai. Sudarant rūgščią reakcijų terpę, paprastai naudojamas praskiestas sulfatinės rūgšties tirpalas.

Atomų ir molekulių oksidacijos ir redukcijos procesai vyksta tuo pat metu, todėl šias reakcijas tikslinga vadinti ***redokso reakcijomis***. Oksidatorių geba oksiduoti matuojama jų ***redokso normaliniu potencialu***. Redokso normaliniu potencialu E^0 vadinama oksidatoriaus elektrovaros jėga (matuojant standartiniu vandenilio elektrodu), kuri susidaro tarp inertiško metalo (Pt) elektrodo, įmerkto į oksidatoriaus vandeninį tirpalą, kuriame jo oksiduotos [Oks] ir redukuotos [Red] formų aktyviosios koncentracijos sudaro 1 molį jonų:

$$E = E^0 + 0{,}059 \lg \frac{[Oks]}{[Red]} .$$

Didėjant oksidatorių redokso normaliniam potencialui, stiprėja jų oksidacinės savybės. Silpnų oksidatorių redokso normaliniai potencialai būna E^0 = 0,5÷1,0 V ribose, stiprių – E^0 = 1,0÷1,5 V, o labai stiprių – $E^0 > 1{,}5$ V. Kai oksidatorių ir reduktorių redokso normalinių potencialų skirtumas yra teigiamas, reakcijos vyksta iš kairės į dešinę. Redokso reakcijų pusiausvyra nusakoma lygtimi

$$\lg K = (E_{oks} - E_{red}) \frac{n}{0{,}059} .$$

Oksidacijos-redukcijos (redokso) reakcijos skirstomos į tris grupes: tarpatomines (tarpmolekulines), molekulių vidines ir disproporcionavimo.

Dažniausiai vyksta tarpatominės ir tarpmolekulinės redokso reakcijos. Jų metu vienų atomų (molekulių) valentiniai elektronai pereina iš reduktorių atomų arba molekulių orbitalių į oksidatorių atomų arba molekulių elektronų orbitales, kintant pirmųjų ir antrųjų oksidacijos skaičiui:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

$$2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2,$$

$$2KMnO_4 + 10NaCl + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Cl_2 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

Atomuose kintant elektronų skaičiui, keičiasi medžiagų sudėtis, medžiagų rūgštinės-bazinės savybės, perduodami protonai ir t. t.

Molekulei oksiduojantis vidiniu principu, viena jos dalis oksiduojasi ir redukuoja kitą dalį. Pavyzdžiui, amonio nitrato molekulės 170 °C temperatūroje persigrupuoja į azoto(I) oksidą ir vandenį:

$$N\overset{-3}{H_4}\ N\overset{+5}{O_3} \rightarrow N_2\overset{+1}{O} + 4H_2O.$$

Tokios reakcijos dar vadinamos **komutacijos** arba **proporcionavimo** reakcijomis.

Dismutacijos (disproporcionavimo) reakcijose iš atitinkamo oksidacijos laipsnio atomų, molekulių arba jonų susidaro to paties elemento kitokio oksidacijos skaičiaus atomai. Pavyzdžiui, šarmų tirpaluose dismutuodami halogenų ir chalkogenų atomai sudaro -ido (nedeguoninius-binarinius) ir atitinkamo oksidacijos skaičiaus -ato(oksoanijoninius) junginius:

$$Cl_2 + 2NaOH \xrightarrow{<70} NaCl + NaClO,$$

$$3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O,$$

$$3S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

Kompleksų sudarymo reakcijose vieni atomai arba molekulės (donorai – ligandai) valentinių sluoksnio nepadalytas elektronų poras perduoda tuščioms kompleksadarių (akceptorių) elektronų orbitalėms ir sudaro donoriniusakceptorinius ryšius ir kompleksinius jonus (kompleksus). Dažnai kompleksadariais (akceptoriais) būna didesnio joninio potencialo *d* metalų atomai, turintys valentiniame sluoksnyje tuščių elektronų orbitalių, kuriomis prisijungia ligandų (donorų) elektronų poras. Kompleksų susidarymo bendra reakcija:

$$M^{n+} + mL^{-} \text{ ---------> } [ML_m]^{n-m}.$$

Taip susidaro patvarūs kovalentinio-koordinacinio tipo neigiami ir teigiami kompleksai arba neutralūs molekuliniai kompleksai. Susidarant kompleksams nekinta nei kompleksadario, nei ligandų oksidacijos laipsniai.

Paprastai kompleksadariais būna didesnio joninio potencialo (*Z/R*) elementų jonai. Mažo joninio potencialo šarminių ir šarminių žemių metalų katijonai patvarius kompleksus sudaro retai. Daugelis metalų, sudarydami paprastus katijonus, savo potencinių galimybių neišsemia, o prijungdami papildomą anijonų arba polinių vandens bei amoniako skaičių, sudaro kompleksinius kati-

jonus. Kompleksinius jonus sudaro kai kurie nemetalai, pavyzdžiui, deguonis sudaro hidroksonio $[H_3O]^+$ arba azotas – amonio$[NH_4]^+$ katijonus.

Kompleksai būna kompleksinių druskų sudėtinė dalis, pavyzdžiui, $K_2[PtCl_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ir t. t. Už kompleksinio jono esantys jonai sudaro komplekso išorinę sferą, o kvadratiniais skliaustais apskliausta kompleksinio junginio dalis yra jo vidinė sfera.

Donorai kompleksadariui elektronų poras perduoda nevisiškai, o tam tikru laipsniu. Todėl disocijuojantis kompleksas turi joninį-koordinacinį pobūdį, o patvarus ir mažai disocijuojantis kompleksas – kovalentinį-koordinacinį pobūdį. Kovalentinio-koordinacinio komplekso pavyzdžiu gali būti $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kompleksas, o joninio-koordinacinio – $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ kompleksas. Katijoninio komplekso pavyzdžiu gali būti $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, anijoninio – $K_2[PtCl_4]$, o neutralaus – $[Pt(NH_3)_2][PtCl_4]$.

Kompleksų susidarymo reakcijas galima skirstyti į vidinės sferos ir išorinės sferos reakcijas.

Vidinės sferos kompleksų susidarymo reakcijas dar galima skirstyti į grupes:

a) reakcijos, kuriose kinta komplekso vidinės sferos koordinacija, pavyzdžiui:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + Cl^- \rightarrow [Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + NH_3;$$

b) reakcijos, kuriuose kinta kompleksadario oksidacijos skaičius:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + J_2 \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2J^-;$$

c) reakcijos, kuriose pakinta ligandai:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H^+.$$

Kompleksų sudarymo reakcijos chemijos praktikoje naudojamos labai dažnai.

Protono perdavimo reakcijos. Vykstant tokio tipo cheminėms reakcijoms, kinta medžiagų rūgštinės-bazinės savybės. Silpnų rūgščių protonas gali būti kovalentiškas – lokalizuotas (HF, H_2CO_3) arba joniškas – delokalizuotas ($H[BF_4]$, $H_3[Fe(CN)_6]$), kai vandenilio jonas būna sujungtas su kompleksu. Vanduo gali turėti lokalizuotą H_2O ir delokalizuotą $[H_3O]^+$ protoną.

Rūgščių ir bazių sąveiką galima užrašyti schemiškai:

$$HA + B \rightleftarrows B\cdots H - A \rightleftarrows BH^+ \cdots A^- \rightleftarrows BH^+ + A^-.$$

Chemijoje medžiagų skirstymas į rūgštis ir bazes yra svarbus reiškinys. Todėl rūgštimis laikomas atomų arba molekulių dalelės, iš dalies arba visiškai atskeliančios protonus, o bazėmis – protonus prisijungiančios medžiagos. Reakcijas, kuriose atiduodami ir prijungiami protonai, vadinamos protolitinėmis. Aprotoninėse reakcijose protonai nedalyvauja.

Protolitinės reakcijos yra neutralizacijos, hidrolizės (priešingos neutralizacijos reakcijoms) ir silpnos rūgšties ir silpnos bazės išstūmimo iš druskų reakcijos .

Neutralizacijos reakcijose rūgšties vandenilio jonai neutralizuojami bazių hidroksido jonais. Susidaro beveik nedisocijuotas vanduo:

$$NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl.$$

Jonų pavidalu – $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$.

Maišant rūgščių ir bazių vandeninius tirpalus, rūgšties vandenilio jonai turi reaguoti su bazės hidroksido jonais ir sudaryti vandens molekules tol, kol tirpale laisvų $[H^+]$ ir $[HO^-]$ jonų koncentracijų sandauga viršys vandens joninę sandaugą, t. y. $K_w = [H^+][HO^-] = 10^{-14}$.

Hidrolizės reakcijos yra priešingos neutralizacijos reakcijoms. Jos skirstomos į katijonines (hidrolizuojasi druskų katijonas), anijonines (hidrolizuojasi druskų anijonas) ir katijonines-anijonines (hidrolizuojasi abu druskų jonai) hidrolizės reakcijas. Hidrolizės reakcijų priežastis yra ta, kad vandeniniuose tirpaluose silpnų rūgščių anijonai, o silpnų bazių – katijonai patvarūs būna molekulinio pavidalo, o vanduo yra silpnai disocijuota medžiaga. Hidrolizės reakcijų pusiausvyrą lemia jų hidrolizės konstantos. Pavyzdžiui, druskų silpnų rūgščių anijonų hidrolizės konstanta $K_h = \frac{10^{-14}}{K_{rūgšties}}$, druskų silpnų bazių katijono hidrolizės konstanta $K_h = \frac{10^{-14}}{K_{bazės}}$, o druskų katijoninės-anijoninės hidrolizės reakcijos konstanta $K_h = \frac{10^{-14}}{K_{rūgšties} \cdot K_{bazės}}$. Kuo silpnesnės bazės yra katijonas ir silpnesnės rūgšties anijonas, tuo jie, įeidami į druskų sudėtį, intensyviau hidrolizuojasi. Ypač intensyviai ir beveik iki galo vyksta druskų, sudarytų iš silpnų bazių katijonų ir silpnų rūgščių anijonų, hidrolizė.

Katijoninės hidrolizės reakcijose druskų silpnų bazių katijonai iš vandens prisijungia hidroksido jonus ir sudaro bazių hidroksokatijonus arba silpnas bazes:

$$CuCl_2 + HOH \leftrightarrow (CuOH)Cl + HCl,$$

$$Cu^{2+} + HOH \leftrightarrow Cu(OH)^{+} + H^{+}.$$

Anijoninės hidrolizės reakcijose druskų silpnų rūgščių anijonai iš vandens sujungia protonus ir sudaro beveik nedisocijuotą – silpną rūgštį:

$$CH_3COO^{-} + Na^{+} + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + Na^{+} + HO^{-}.$$

Katijoninės-anijoninės hidrolizės reakcijose druskų silpnų rūgščių anijonai ir silpnų bazių katijonai hidrolizuodamiesi iš vandens prisijungia priešingo krūvio jonus, sudaro silpnas rūgštis ir silpnas bazes:

$$NH_4CH_3COO + HOH \leftrightarrow NH_3{\cdot}H_2O + CH_3COOH.$$

Išstūmimo reakcijose iš silpnų rūgščių druskų stiprios rūgštys išstumia silpnas rūgštis arba iš silpnų bazių druskų šarmai išstumia silpnas bazes:

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl, \text{ arba}$$

$$CH_3COO^{-} + H^{+} \rightarrow CH_3COOH,$$

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3{\cdot}H_2O + NaCl, \text{ arba}$$

$$NH_4^{+} + HO^{-} \rightarrow NH_3{\cdot}H_2O.$$

Silpnų rūgščių ir silpnų bazių išstūmimą iš jų druskų sąlygoja jų polinkis būti tirpaluose molekuliniu (silpnai disocijuotu) pavidalu. Silpnų rūgščių tirpios vandenyje druskos vandeniniuose tirpaluose būna beveik visiškai disocijuotos į jonus. Į silpnų rūgščių druskų vandeninius tirpalus dedant stiprių (beveik visiškai disocijuotų) rūgščių, silpnų rūgščių anijonai su stiprių rūgščių vandenilio jonais sudaro silpnas ir beveik nedisocijuotas rūgštis. Kuo druskoje yra silpnesnės rūgšties anijonas, tuo geriau stiprios rūgštys išstumia iš druskų silpnas rūgštis. Apie silpnų rūgščių anijonų iš druskų išstūmimo reakcijos kokybę galima spręsti iš jų disociacijos konstantų dydžio. Pavyzdžiui, acto rūgšties CH_3COOH disociacijos konstanta $K = 1{,}75{\cdot}10^{-5}$, o vandenilio cianido rūgšties HCN disociacijos konstanta $K = 8{\cdot}10^{-10}$. Todėl iš cianidinių druskų stiprios rūgštys vandenilio cianido rūgštį išstumia geriau negu iš acetatų acto rūgštį.

Silpnų bazių išstūmimo iš silpnų bazių druskų reakcijos vyksta tokiu pat principu, kaip ir silpnų rūgščių išstūmimo reakcijos. Kuo druskoje yra silpnesnės bazės katijonas, tuo lengviau jis išstumiamas iš druskos, esant mažesnei HO^{-} jonų koncentracijai. Tuo paaiškinama, kodėl daugelis silpnų bazių katijonų hidrolizuojasi (sudaro bazes) dar tirpalų rūgštinėje terpėje.

Nusodinimo reakcijose maišant dviejų vandenyje tirpių druskų vandeninius tirpalus, susidaro trečios, vandenyje beveik netirpstančios druskos nuosėdos:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl.$$

Joniniu pavidalu – $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$.

Nusodinimo reakcijų pusiausvyrą lemia susidariusios netirpios druskos tirpumo sandauga. Beveik netirpių vandenyje druskų tirpumo sandaugos yra maži dydžiai. Pavyzdžiui, bario sulfato tirpumo sandauga $L = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$ jonų^2/l^2. Maišant bario chlorido ir natrio sulfato vandeninius tirpalus, bario katijonai turi reaguoti su sulfato jonais tol, kol tirpale šių jonų koncentracijų sandauga bus didesnė negu $1 \cdot 10^{-10}$ jonų^2/l^2. Kuo vandenyje beveik netirpios druskos tirpumo sandauga yra mažesnė, tuo mažiau jonų reikia, kad ji susidarytų.

Jungimosi reakcijose atskirų elementų atomai arba atomų grupės sąveikaudami sudaro sudėtingus junginius:

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3,$$

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3.$$

Skilimo reakcijos vyksta jungimosi reakcijoms priešinga kryptimi:

$$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2,$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2.$$

1.14. REAKCIJŲ KINETIKA

Homogeninių (vienfazių) reakcijų greitis V matuojamas sąveikaujančios medžiagos molinės koncentracijos pokyčiu ($\frac{dc}{dt}$) per laiko vienetą:

$$V = -k\frac{dc}{dt}.$$

Esant pastoviai temperatūrai, reakcijos greitis yra cheminiame procese dalyvaujančių medžiagų koncentracijų funkcija. Kai cheminis procesas vyksta iki galo (į atvirkštinės reakcijos greitį neatsižvelgiama), reakcijos greičio lygtyse vertinamos tik reaguojančių medžiagų koncentracijos. Kai reakcija $\alpha A + \beta B = \gamma C$ yra vienos stadijos (paprasta), jos greičio lygtis tokia:

$$-\frac{1}{\alpha}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{dc_B}{dt}.$$

Pagal susidūrimų teoriją, kuri teigia, kad cheminė reakcija gali įvykti tik susiduriant aktyvioms medžiagų molekulėms, galinčioms nugalėti reakcijos pasipriešinimo energijos barjerą, cheminės reakcijos greitis V yra tiesiog proporcingas reaguojančių medžiagų A ir B koncentracijų C_A ir C_B sandaugai, t. y.

$$V = -k \cdot C_A \cdot C_B;$$

čia k – reakcijos greičio proporcingumo konstanta, rodanti, kuri dalis molio sureaguoja, kai medžiagų koncentracijų sandauga yra lygi vienam moliui.

Reakcijų molekulingumas parodo reakcijos elementariame akte dalyvaujančių molekulių skaičių.

Cheminių reakcijų greitis priklauso ne tik nuo reaguojančių medžiagų koncentracijų, bet ir nuo temperatūros. Temperatūros įtaka cheminės reakcijos greičiui nusakoma reakcijos greičio temperatūriniu koeficientu, kuris parodo, kiek kartų padidėja tos cheminės reakcijos greitis, pakėlus aplinkos temperatūrą 10 °C, t. y. $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4$. Dažniausiai, pakėlus reakcijos aplinkos temperatūrą 10 °C, reakcijos greitis padidėja 2÷3 kartus.

Reakcijų tirpaluose greičiui tirpiklio molekulės turi nedaug įtakos, nes jos sąveikauja panašiu greičiu kaip ir dujose. Kai kurioms reakcijoms tirpiklis turi daugiau įtakos – jis gali keisti reakcijos mechanizmą ir net cheminių produktų sudėtį. Kad vyktų cheminės reakcijos, turi būti atitinkama aplinka, pavyzdžiui, joninės reakcijos geriau vyksta poliniuose tirpikliuose.

Tarp paprastų jonų joninės reakcijos vyksta dideliu greičiu, nes jų aktyvacijos energija labai maža. Tokių reakcijų greitį riboja sąveikaujančių jonų difuzijos į reakcijos zoną procesai. Susidarant kompleksiniams jonams, reakcijos greitis dar priklauso nuo sąveikaujančių medžiagų molekulinės struktūros ardymo ir naujų ryšių komplekse susidarymo.

Heterogeninių reakcijų kinetika. Heterogeninės reakcijos vyksta fazių paviršiuje ir jų greitis priklauso nuo tų paviršių cheminio aktyvumo. Heterogeninėms reakcijos vyksta stadijomis: 1. sąveikaujančių komponentų difuzijos į reakcijos zoną; 2. pačios cheminės reakcijos; 3. reakcijos produktų difuzijos iš reakcijos zonos.

Kai pačios reakcijos greitis yra mažesnis negu difuzinių procesų, tai jos sąveikos greitis riboja viso proceso greitį. Daugeliu atveju reakcijos greitis yra gerokai didesnis negu difuzinių procesų greičiai ir lemia heterogeninių reakcijų greitį.

Cheminė sąveika vyksta ploname fazių paviršiaus sluoksnyje. Kuo greičiau vyksta cheminis procesas, tuo plonesnis yra sąveikaujantis sluoksnis, pavyzdžiui, sąveikaujant MgO su praskiestu HCl tirpalu. Kadangi pati reakcija vyksta dideliu greičiu, tai kietosios fazės paviršiuje druskos rūgšties koncentracija labai maža ir tolygiai didėja, tolstant nuo sąveikos zonos. Tuo atveju cheminio proceso greitį lemia difuziniai reiškiniai ir nusako Fiko lygtis:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{\delta(c - c_0)};$$

čia D – difuzijos koeficientas;
S – paviršiaus plotas;
δ – paviršiaus sluoksnio storis;
c_0 – tirpalo molinė koncentracija kietosios fazės paviršiuje;
c – tirpalo molinė koncentracija;
dt – laikas;
dn – medžiagos kiekis.

Heterogeninė sąveika aprašoma pirmojo laipsnio reakcijos greičio lygtimi. Tokio tipo reakcijos greičio temperatūrinis koeficientas svyruoja nuo 1,2 iki 1,6.

Heterogeninių reakcijų, pavyzdžiui, kalcito terminės disociacijos, $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, pusiausvyros konstantos išraiškoje

$$K = \frac{[CaO]\,[CO_2]}{[CaCO_3]}$$

kietų CaO ir $CaCO_3$ koncentracijos yra pastovūs dydžiai. Jų poveikis pusiausvyrai pridedamas prie pusiausvyros konstantos. Tada kalcito terminės disociacijos pusiausvyros konstanta yra susijusi tik su anglies(IV) oksido koncentracija, t. y.

$$K = [CO_2].$$

Tai rodo, kad atitinkamoje temperatūroje nusistovėjus pusiausvyrai tarp $CaCO_3$ ir CaO, reakcijoje turi dalyvauti tam tikros koncentracijos CO_2 dujos.

Cheminė pusiausvyra gali persistumti veikiamų veiksnių kryptimi. Tokį pusiausvyros postūmį apibūdina La-Šateljė principas, kuris teigia, kad pusiausvira sistema persistumia veikiančios jėgos (temperatūros, slėgio arba koncentracijos pokyčio) kryptimi tiek, kad veikiančių jėgų poveikis susilygintų su sistemos pasipriešinimu. Didinant sistemų aplinkos slėgį, sistemų pusiausvyra persistumia ta kryptimi, kurioje yra mažiau dujinių medžiagų molių. Keliant sistemų temperatūrą, jų pusiausvyra persistumia endoterminio proceso kryptimi. Didinant reaguojančių medžiagų koncentracijas, pusiausvyra persistumia reakcijos produktų kryptimi, o didinant reakcijos produktų koncentracijas, – reaguojančių medžiagų kryptimi.

Katalizė – cheminių reakcijų greičio pokytis, dalyvaujant katalizatoriams. Katalizatoriai veikia tik termodinamiškai galimas reakcijas, kai $\Delta G^0 < 0$. Katalizatoriai, sąveikaudami su vienu reakcijos komponentu arba tarpiniu reakcijos produktu, padidina cheminio proceso greitį, bet neįeina į galutinių reakci-

jos produktų sudėtį. Kai katalizatorius lėtina cheminio proceso greitį, jis vadinamas inhibitoriumi.

Katalizatoriai reakcijas veikia selektyviai, t. y. tik tam tikrą cheminę reakciją. Kai katalizatoriai ir reaguojančios medžiagos yra tos pačios fazės, jie vadinami homogeniniais katalizatoriais. Homogeninės katalizės pavyzdys yra sulfato rūgšties nitrozinė oksidacija NO_2 dujomis, dalyvaujant NO katalizatoriui:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2, \text{ o paskui } SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO.$$

Kai reakcijoje dalyvaujančios medžiagos ir katalizatorius yra skirtingų fazių, pavyzdžiui, kontaktiniame sulfato rūgšties gamybos procese, dalyvaujant V_2O_5 katalizatoriui,

$$V_2O_5 + SO_2 \rightarrow SO_3 + V_2O_4, \text{ o paskui } 2V_2O_4 + O_2 \rightarrow 2V_2O_5.$$

Kietame V_2O_5 katalizatoriaus paviršiuje vyksta SO_2 dujų chemosorbcija, jos aktyvinamos, sumažinant reakcijos pasipriešinimo energijos barjerą, ir oksiduojamos iki SO_3.

Bendruoju atveju sąveikaujant A + B + K → AB + K, pradžioje katalizatorius K sąveikauja su vienu sistemos komponentu ir sudaro aktyvų tarpinį reakcijos produktą, pavyzdžiui, AK. Tarpinis reakcijos produktas AK, sąveikaudamas su sistemos B komponentu, sudaro reakcijos produktą AB ir išskiria laisvą katalizatorių.

Katalizatoriai vienodai padidina tiesioginės ir atvirkštinės reakcijų greičius ir todėl cheminės pusiausvyros padėties nekeičia. Jie tik padidina cheminės pusiausvyros susidarymo greitį.

1.15. ELEKTROLIZĖ

Elektrolitų tirpalai yra laidūs elektros srovei. Elektrolizėje tarp katodo ir anodo elektros krūvius perneša elektrolitų jonai. Tekėdama pro elektrolitų tirpalus, elektros srovė elektrolitus skaido į jonus. Elektrolitų skaidymas elektros srove į jonus vadinamas elektrolize.

Priklausomai nuo medžiagų ir vandens jonų cheminio aktyvumo ant elektrodų gali išsiskirti medžiagos arba vandens jonai.

Elektrolizėje kartu dalyvaujant medžiagų oksorūgščių (SO_4^{2-}, NO_3^- ir t. t. anijonams) ir vandens HO^- jonams, lengviau išsikrauna HO^- anijonai ir susidaro laisvas atominis deguonis:

$$2HO^- - 2e \rightarrow O + H_2O.$$

Jis sudaro molekulinį deguonį O_2, ozoną O_3 arba vandenilio peroksidą H_2O_2. Nedeguoninių rūgščių (Cl^-, S^{2-}, J^- ir t. t.) anijonai, elektrolizuojant vandeninius tirpalus, lengvai išsikrauna lengviau negu HO^- anijonai.

Elektrolizuojant aktyviųjų metalų druskų vandeninius tirpalus iki aliuminio imtinai, prie katodo išsiskiria vandenilio dujos; elektrolizuojant mažesnio aktyvumo metalų (standartinių elektrodų potencialų tarp –1,7 ir 0 V) druskų vandeninius tirpalus, – kartu išsiskiria metalas ir vandenilio dujos, o elektrolizuojant pasyviuosius metalus (teigiamo standartinio elektrodų potencialo), – išsiskiria tik metalai.

Elektrolizėje gali būti naudojami ***tirpieji arba netirpieji*** (inertiniai) ***anodai***. Tirpieji anodai dažniausiai gaminami iš to metalo, kurio jonai ant katodo elektrolizės metu redukuojasi, pavyzdžiui, nikeliuojant – iš nikelio, variuojant – iš vario ir pan. Elektrolizės metu anodo metalas tirpsta, oksiduojasi ir į tirpalą pereina jo jonai:

ant anodo $M - ne \rightarrow M^{n+}$ (oksidacija, tirpimas).

Tirpale šie jonai slenka katodo link ir ant jo nusėda:

ant katodo $M^{n+} + ne \rightarrow M^0$ (redukcija, išsiskyrimas).

Taigi šiuo atveju metalas pernešamas nuo anodo ant katodo, o jonų koncentracija tirpale nekinta. Toks procesas naudojamas metalams valyti (rafinuoti), vieniems metalams (arba nemetalams) padengti kitais (galvanostegija, galvanoplastika).

Inertiniai anodai (grafitas, platina) yra tik elektros laidininkai. Ant netirpiojo anodo pirmiausia oksiduojasi neigiamiausią (mažiausią) potencialą turintys anijonai. Pavyzdžiui, jei tirpale yra Br^- ir Cl^- jonų, tai, vykstant elektrolizei, išsikrauna Br^- jonai, nes

$$\varphi^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}07 \text{ V, o } \varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36 \text{ V:}$$

$$2Br^- - 2e \rightarrow Br_2.$$

Šarminiuose tirpaluose oksiduojasi HO^- jonai:

$$4HO^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2.$$

Deguoninių rūgščių arba jų druskų tirpalų elektrolizės metu oksiduojasi vandens molekulės:

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+.$$

Anijonų geba oksiduotis ant anodo mažėja šia tvarka:

$$S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-, HO^-, H_2O, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-.$$

Pavyzdžiui, išlydyto NaCl elektrolizė: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$.

Ant katodo (–) $Na^+ + 1e \rightarrow Na^0$.

Ant anodo (+) $Cl^- - 1e \rightarrow Cl^0$, $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$.

KI tirpalo elektrolizė: $KI \rightarrow K^+ + I^-$,

$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$.

K^+ ir H^+ jonai slenka prie katodo. Kalio standartinis potencialas $\varphi^0_{K/K^+} = -2,92$ V, t. y. labai neigiamas, todėl ant katodo išsikraus ne jis, o vandenilis.

Ant katodo (–) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (kai pH < 7),

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2HO^-$ (kai pH ≥ 7).

I^- ir HO^- jonai slenka prie anodo, ant kurio išsiskiria jodas, nes jodido jonai išsikrauna lengviau už hidroksido jonus.

Ant anodo (+) $2I^- - 2e \rightarrow I_2$.

Tirpale kaupiasi K^+ ir HO^- jonai, t. y. susidaro šarmas. Suminė elektrolizės proceso lygtis yra tokia:

$$2KI + 2H_2O \rightarrow H_2 + I_2 + 2KOH.$$

K_2SO_4 tirpalo elektrolizė: $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$,

$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$.

Ant katodo (–) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (kai pH < 7),

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2HO^-$ (kai pH ≥ 7).

Ant anodo (+) $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$ (kai pH ≤ 7),

$4HO^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$ (kai pH > 7).

Taigi K_2SO_4 tirpalo elektrolizės metu vyksta tik vandens skilimo į vandenilį ir deguonį procesas.

$CuCl_2$ tirpalo elektrolizė: $CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$,

$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$.

Ant katodo(–) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$.

Ant tirpiojo anodo (+) $Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$.

Ant netirpiojo anodo (+) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$.

Kiekybiškai elektrolizės procesai aiškinami ***Faradėjaus dėsniais***.

Pirmasis Faradėjaus dėsnis teigia, kad elektrolizės metu ant elektrodo išsiskyrusios medžiagos masė *m* tiesiog proporcinga pro elektrolitą pratekėjusios elektros srovės stiprumui *I* ir laikui *t*:

$$m = k \cdot I \cdot t.$$

Antrasis Faradėjaus dėsnis teigia, kad elektrocheminis ekvivalentas F ant elektrodų išskiria cheminį ekvivalentą E. Sumuojant abu Faradėjaus dėsnius, išeina, kad elektrolizės metu išskirti medžiagų kiekiai yra proporcingi tų medžiagų cheminiams ekvivalentams:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F}.$$

Kadangi Faradėjaus konstanta F = 96500 kulonų, tai

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500}.$$

Skilimo potencialai yra elektros srovės mažiausia įtampa elektrolite, kuriai esant pastebimu greičiu išsikrauna medžiagų jonai. Kiekviename elektrolite medžiagų skilimo potencialai yra skirtingi. Jie priklauso ir nuo elektrodų medžiagos. Skilimo potencialai yra lygūs anijonų ir katijonų išlydžių (išsiskyrimo) potencialų sumai.

Standartiniai (normaliniai) potencialai. Metalų katijonų išlydžio potencialai yra lygūs to metalo jonizacijos potencialui su priešingu ženklu. Nernstas metalo jonizacijos potencialą išreiškė lygtimi

$$E = E_0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \lg C.$$

E_0 yra standartinis (normalinis) elektrodo potencialas. Tai elektrovaros jėga, kurią turi metalo plokštelė, įmerkta į to metalo druskos viennormalį tirpalą, matuojant standartiniu vandenilio elektrodu, kurio potencialas lygus nuliui.

Sujungus metalo pusiau galvaninę celę su vandenilio elektrodu, pavyzdžiui, cinko elektrodą cinko sulfate su vandenilio elektrodu, gaunamas galvaninis elementas:

$$Zn\ [ZnSO_4\ //\ H_2SO_4]\ H_2.$$

Kai turime cinko sulfato viennormalį tirpalą su cinko elektrodo 0,76 V normaliniu potencialu, tai galvaninio elemento elektrovaros jėga (EVJ) lygi:

$$E_0^{Zn} - E_0^{H} = 0,76 - 0 = 0,76\ V.$$

Įtampų eilė. Surašę elementus pagal algebriškai didėjančius standartinius potencialus, gauname įtampų eilę, kurioje elementų metališkosios savybės silpnėja:

K Na Ca Al Zn Fe Cd Ni Sn Pb H_2 Cu Hg Ag Au.

Bet kuris metalas iš druskų sugeba išstumti dešiniau esančių metalų katijonus. Dėl to dažnai metalų įtampų eilė dar vadinama jų cheminio aktyvumo eile.

1.16. GALVANIKA

Elektrolizės metu pro elektrolitą praėjusi elektros srovė skaido chemines medžiagas. Elektros srovė yra cheminių reakcijų priežastis. Galimas ir atvirkščias reiškinys, kai, vykstant cheminiam procesui, atsiranda elektros srovė. Metalų įtampų eilėje esantys metalai iš junginių druskų išstumia dešinėje esančius metalus. Tai vyksta vandeniniuose tirpaluose, kuriuose metalų druskos yra susiskaidžiusios į jonus. Pavyzdžiui, aktyvesnis cinko metalas, sąveikaudamas su vario(II) druskų tirpalu, iš jo išstumia mažesnio aktyvumo varį, savo valentinius elektronus perduodamas vario katijonams:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}.$$

Toks procesas vyksta elektros srovei tekant iš neigiamo cinko elektrodo (katodo) į teigiamą vario elektrodą – anodą. Kai vario ir cinko elektrodai būna sulfato rūgšties tirpale (Voltos galvaninis elementas), iš cinko plokštelės į vario plokštelę atėję elektronai iškrauna vario katijonus, o kai jų tirpale nebelieka vario katijonų, – vandenilio jonus. Kai cinko elektrodas būna $ZnSO_4$ tirpale, o vario elektrodas $CuSO_4$ tirpale (Danielio galvaninis elementas) ir tirpalai yra sujungti sifonu, iš cinko elektrodo į vario elektrodą atėję elektronai taip pat iškrauna vario katijonus. Galvaninio elemento veikimo metu cinko elektrodas yra, o vario elektrodas storėja: laidininku teka elektros srovė. Galvaniniuose elementuose elektros srovė susidaro vykstant cheminei reakcijai.

Akumuliatoriai. Akumuliatoriai yra tokie galvaniniai elementai, kuriuose elektros energiją tiekianti cheminė reakcija, išsieikvojus medžiagoms, gali būti grąžinama atgal. Pavyzdžiui, rūgštiniam švino akumuliatoriui veikiant, cheminė reakcija vyksta iš kairės į dešinę ir akumuliatorius išsikrauna :

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Kraunant iškrautą švino akumuliatorių, reakcija vyksta iš dešinės į kairę. Įkrauto akumuliatoriaus teigiamasis elektrodas (anodas) būna PbO_2, o neigiamasis (katodas) – Pb. Abu elektrodai yra įmerkti į sulfato rūgštį. Iškrauto akumuliatoriaus abu elektrodai tampa $PbSO_4$. Įkraunant akumuliatorių, leidžiama priešingos krypties elektros srovė.

Šarminio Edisono akumuliatoriaus elektrocheminė reakcija:

$$2Ni(OH)_3 + Fe \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2.$$

Įkrauto nikelio akumuliatoriaus anodas būna $Ni(OH)_3$, o katodas – Fe. Abu elektrodai įmerkti į kalio šarmo tirpalą.

Elektrovaros jėga. Galvaninių elementų cheminės reakcijos gamina elektros energiją. Energijos kiekis E yra lygus elektros kiekio ir įtampos sandaugai. Įtampa suprantamas potencialų skirtumas tarp elektrodų. Galvaniniai

elementai maksimalų darbą atlieka tada, kai visas jų gautas elektros kiekis virsta šiluma. Cheminių reakcijų gautas darbas yra reaguojančių medžiagų cheminė trauka. Jis išreiškiamas priklausomybe

$$A = n \cdot F \cdot E,$$

čia n – procese dalyvaujančių elektronų skaičius;
F – Faradėjaus konstanta 96500 kulonų;
E – elemento įtampa netekant srovei.

Veikiant Danielio $Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu$ galvaniniam elementui,

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu.$$

Cinko plokštelė yra įmerkta į atitinkamos molinės koncentracijos cinko sulfato tirpalą, o vario elektrodas įmerktas į atitinkamos molinės koncentracijos vario sulfato tirpalą. Tekant elektros srovei, vyksta reakcijos:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+} \quad \text{ir} \quad Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu.$$

Cinko elektrodas ir vario elektrodas turi kontaktą su savo druskų katijonais tirpale. Kai tų katijonų aktyvios koncentracijos lygios 1M, elektrodai turi standartinius potencialus. Danielio galvaninio elemento elektrovaros jėga EVJ yra lygi abiejų elektrodų potencialų skirtumui, t. y.

$$EVJ = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10 \text{ V}.$$

Cheminės reakcijos trauka apskaičiuojama taip:

$$A = n \cdot F \cdot E = 2 \cdot 96500 \cdot 1{,}10 = 212300 \text{ J arba } 50700 \text{ kal}.$$

1.17. TERMOCHEMIJA

Kiekvienoje medžiagoje yra tam tikras kiekis vidinės energijos, kuri susideda iš jos molekulių, atomų ir elektronų judėjimo, ir dalies vidinės energijos, nesusijusios su dalelių mechaniniu judėjimu. Medžiagų absoliučioji vidinė energija mums nežinoma. Tačiau vidinės energijos pokyčiai fizikiniuose ir cheminiuose procesuose nustatyti tiksliai. Kadangi medžiagų vidinės energijos dydis yra susijęs su aplinkos temperatūra, tai jų lyginamieji dydžiai įvertinami standartinėmis sąlygomis, t. y. esant 298,15 K arba 25 °C temperatūrai ir 760 mmHg arba 101,3 kPa slėgiui.

Vykstant cheminiams procesams, suardomos reaguojančių medžiagų struktūros, medžiagos paverčiamos smulkiomis dalelėmis (atominio arba molekulinio lygio) ir suformuojamos naujos reakcijos produktų struktūros. Tie procesai yra susiję su energijos ėmimu iš aplinkos (endoterminės reakcijos) arba išskyrimu (egzoterminės reakcijos) į aplinką, dažniausiai šilumos pavidalu.

Elektrolizėje elektros energija sukelia cheminę reakciją, o galvanikoje atvirkščiai – cheminė energija paverčiama elektros energija.

Chemijos dalis, nagrinėjanti reakcijų šiluminius efektus, vadinama termochemija. Ji yra termodinamikos dalis. Termodinamika remiasi bendraisiais termodinamikos dėsniais, teiginiais ir sąvokomis.

Sistema yra medžiagų ir reiškinių visuma, nagrinėjama esamu momentu. Izoliuota (adiabatinė) sistema iš aplinkos negauna ir aplinkai neteikia energijos. Izoliuotų sistemų tūris ir energija yra pastovūs. Cheminių ir fizikinių savybių visuma apibūdina sistemos būseną. Sistemų termodinaminiai parametrai yra temperatūra, slėgis, tūris, koncentracija ir t. t. Kintant sistemų termodinaminiams parametrams, kinta jos būsena ir vyksta termodinaminiai procesai.

Sistemos dalis, turinti vienodą cheminę sudėtį ir atskirta ribiniu paviršiumi, vadinama faze. Vienfazės sistemos vadinamos homogeninėmis, o daugiafazės – heterogeninėmis. Cheminės reakcijos, kurių reaguojančios medžiagos ir reakcijos produktai yra vienos fazės (dujos), vadinamos homogeninėmis. Heterogeninės reakcijos vyksta fazių sąlyčio paviršiuje.

Pakeitus aplinkos sąlygas, iš daugelio cheminių reakcijų produktų galima gauti reaguojančias medžiagas, t. y. reakcijos yra grįžtamosios. Grįžtamosios reakcijos nevyksta iki galo, o sudaro pusiausvyrą. Negrįžtamosios reakcijos vyksta tik viena kryptimi ir, keičiant aplinkos sąlygas, iš reakcijos produktų reaguojančių medžiagų negalima gauti.

Cheminiuose procesuose medžiagos absorbuoja tam tikrą energijos kiekį Q, kurį naudoja savo vidinei energijai ΔU padidinti ir darbui A atlikti:

$$Q = \Delta U + A.$$

Besiplečianti sistema absorbuotą energiją eikvoja vidinės energijos ir aplinkos jėgoms nugalėti atliekamam darbui:

$$Q = \Delta U + p\Delta V.$$

Dydžių U ir pV suma vadinama entalpe ir žymima H, t. y. $H = U + pV$. Chemijoje svarbus yra medžiagų entalpės pokytis ΔH.

Medžiagų entalpės pokytis priklauso nuo temperatūros. Standartinėmis sąlygomis (298,15 K) medžiagų entalpės pokytis žymimas ΔH^0_{298}. Teigiamas entalpės pokytis rodo, kad iš aplinkos sistema energiją absorbuoja, o neigiamas – kad – sistema energiją atiduoda aplinkai.

Cheminio proceso energinis efektas yra vieno molio junginio susidarymo iš vieninių medžiagų dujinio pavidalo medžiagų entalpė. Junginio susidarymo entalpės pokytis nusako to junginio terminį patvarumą, nes tokio pat dydžio energiją, tik su priešingu ženklu, reikia panaudoti gautam junginiui suskaidyti.

Medžiagų agregatinė būsena yra susijusi su jų vidinės energijos dydžiu. Todėl medžiagų agregatinės būsenos pokyčiai susiję su jų vidinės energijos pokyčiais. Dujinės medžiagos turi didžiausią vidinės energijos ir entalpės pokyčio, o kietos kristalinės medžiagos – mažiausią vidinės energijos kiekį.

Dujų skystinimas ir skysčių kristalizacija yra egzoterminiai, o kristalų lydymas ir skysčių išgarinimas – endoterminiai procesai. Kristalų lydymosi ir kristalizacijos šilumos, skysčių išgarinimo ir kondensacijos šilumos yra būdingos kiekvienai medžiagai. Cheminių junginių susidarymo ir jų agregatinės būsenos energijos pokyčiai pateikiami žinynuose lentelių pavidalu.

G. Hessas (1840 m.) nustatė, kad cheminių reakcijų šiluminis efektas nepriklauso nuo reakcijos eigos, o yra sistemos pradinės ir galinės būsenų energijų skirtumas. Šį dėsnį galima formuluoti ir taip: nuosekliai vykstančių cheminių reakcijų suminis energijos efektas lygus kitų cheminių reakcijų šiluminiam efektui, jei tų procesų pradinės medžiagos ir reakcijos produktai yra tie patys. Pavyzdžiui, degant grafitui, gali susidaryti CO ir CO_2 dujos:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H^0_1 = -393{,}5 \text{ kJ/mol},$$

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H^0_2 = -110{,}5 \text{ kJ/mol},$$

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H^0_3 = -283 \text{ kJ/mol}.$$

Remiantis Hesso dėsniu, galima apskaičiuoti CO_2 susidarymo standartinės entalpės pokytį: $\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 = -393{,}5$ kJ/mol.

Termocheminių reakcijų šiluminiai efektai, medžiagų susidarymo šilumos nustatomos eksperimentiškai kalorimetrinėse bombose arba apskaičiuojamos, remiantis Hesso dėsniu. Iš šio dėsnio išplaukia, kad reakcijų produktų susidarymo šiluminių efektų sumos $\sum \Delta H^0_{prod}$ ir reaguojančių medžiagų šiluminių efektų sumos $\sum \Delta^0_{reag.\ medž}$ skirtumas yra lygus reakcijos šiluminiam efektui ΔH^0_{reakc}:

$$\Delta H^0_{reakc} = \sum \Delta H^0_{prod} - \sum \Delta H^0_{reag.medž}$$

Egzoterminių reakcijų metu reaguojančių medžiagų energija yra didesnė negu reakcijos produktų energija ir tokiose reakcijose išsilaisvina energija, o endoterminių reakcijų produktų energija yra didesnė už reaguojančių medžiagų energiją ir sistemos energiją absorbuoja iš aplinkos. Stebint cheminių procesų energinius reiškinius iš sistemų vidaus, sistemos energijos sumažėjimas (egzoterminėse reakcijose) laikomas neigiamu reiškiniu, o jos padidėjimas (endoterminėse reakcijose) – teigiamu.

Cheminių ir fizikinių procesų pobūdį lemia dvi priešingos tendencijos, t. y. savaiminiai sistemų pokyčiai vyksta sistemai išskiriant (sumažėja entalpė ΔH) energiją, taip pat jai pereinant į ne tokią tvarkingą (padidėja entropė ($T\Delta S$)

būseną. Kai vykstant cheminiams procesams iš reaguojančiųjų medžiagų susidaro daugiau reakcijos produktų dalelių, t. y. kai medžiagos skaidosi, jų entropė didėja, o kai cheminiame procese susidaro mažiau reaguojančių medžiagų dalelių ir medžiagos jungiasi, – entropė mažėja.

Izoterminėmis ir izobarinėmis sąlygomis vykstančių procesų, kryptį ir sistemų pusiausvyrą nusako V. Gibso (1839–1903 m.) laisvosios energijos ΔG pokytis:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

V. Gibso teigimu, visa sistemų energija ΔH susideda iš nenaudingos – nelaisvosios, negalinčios atlikti darbo, $T\Delta S^0$, ir naudingosios jos dalies ΔG:

$$\Delta H = T\Delta S + \Delta G.$$

Gibso laisvoji energija ΔG dar vadinama izobariniu-izoterminiu potencialu. Gibso energijos dydis ir ženklas yra medžiagų cheminio patvarumo kiekybinė savybė. Kuo kiekybiškai didesnė yra neigiama Gibso energija, tuo medžiaga yra chemiškai patvaresnė. Lyginant medžiagų susidarymo Gibso energijų dydžius, galima teigti, kad didžiausią neigiamą dydį turinčios medžiagos yra chemiškai patvariausios. Chemiškai patvarūs junginiai turi kiekybiškai didelę neigiamą susidarymo energiją ir vadinami egzotermiškais, o nepatvarūs – endoterminiais arba mažai egzotermiškais junginiais.

Organinių junginių susidarymo entalpė apskaičiuojama pagal jų sudegimo šilumą. Iš organinį junginį sudarančių elementų sudegimo šilumų atėmus paties junginio sudegimo šilumą, apskaičiuojama junginio susidarymo šiluma.

Pavyzdžiui, degant metanui: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H^0 = -890{,}5$ kJ. Anglies ir vandenilio sudegimo iki CO_2 ir H_2O entalpės atitinkamai yra –393,6 ir –285,9 kJ/mol. Tada metano susidarymo entalpė:

$$\Delta H^0 = -393{,}6 + 2(-285{,}9) - (-890{,}5) = 74{,}9 \text{ kJ/mol}.$$

Cheminių procesų Gibso energija ΔG^0_{reakc} apskaičiuojama iš reakcijos produktų susidarymo Gibso energijų sumos $\sum\Delta G^0_{prod.}$ atėmus reaguojančių medžiagų susidarymo Gibso energijų sumą $\sum\Delta G^0_{reag.\ medž}$

$$\Delta G^0_{reakc} = \sum\Delta G^0_{prod} - \sum\Delta G^0_{reag.\ medž}$$

Pavyzdžiui, termito reakcijos $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$ medžiagų entalpės pokyčiai: geležies(III) oksido $\Delta H^0 = -822{,}2$ kJ/mol, aliuminio oksido $\Delta H^0 = -1675$ kJ/mol, o elementinių aliuminio ir geležies entalpės pokyčiai lygūs nuliui. Tada reakcijos entalpės pokytis

$$\Delta H^0_{reakc} = -1675 - (-822{,}2) = -852{,}8 \text{ kJ/mol}.$$

Savaiminių procesų Gibso energijos yra mažesnės už nulį $-\Delta G^0_{reakc} < 0$. Cheminių reakcijų galimybę ir greitį lemia ne tik jų Gibso energija, bet ir jų kinetinė charakteristika. Jas sieja tarpusavio priklausomybė:

$$\Delta G^0_{reakc} = -RT\ln K.$$

Todėl Gibso laisvoji energija apibūdina procesų vyksmo greitį, cheminių reakcijų intensyvumą. Grįžtamiesiems procesams $\Delta G^0_{reakc} = 40 \div -40$ kJ/mol, o pusiausvyros konstantos K svyruoja 10^{-7} ir 10^7 ribose. Kai reakcijų pusiausvyros konstantos yra gerokai nutolusios nuo tų dydžių, reakcijos beveik negali vykti. Temperatūros pokyčio įtaka priklausomybei $\Delta G^0_{reakc} = -RT\ln K$ yra didesnė negu ΔG_{reakc} ir norint ją įvertinti, rekomenduojama apskaičiuoti ir Gibso energiją ir pusiausvyros konstantą.

Kietoms medžiagoms sąveikaujant artimoje standartinei 298 K temperatūroje, dėl lėtos atomų ir molekulių difuzijos sąveikos gali nebūti.

Pagal Hesso dėsnį, termochemines reakcijas galima algebriškai sudėti ir atimti, apskaičiuoti tarpinių reakcijos stadijų Gibso energijos dydžius.

Iš cheminių reakcijų Gibso energijos dydžio galima spręsti apie jų didžiausią galimybę. Pavyzdžiui, deginant vandenilio sulfidą, didesnė yra pirmosios reakcijos tikimybė:

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2 \qquad \Delta G^0 = -990{,}2 \text{ kJ/mol},$$

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S \qquad \Delta G^0 = -391{,}4 \text{ kJ/mol}.$$

Savaime vykstančių cheminių procesų pradinės būsenos Gibso energija yra mažesnė už jų galinės būsenos Gibso energiją, t. y. kai reakcijos Gibso energijos pokytis yra neigiamas ($\Delta G < 0$). Kai reakcija pusiausvira, $\Delta G = 0$. Savaiminiai vykti procesai negali, kai reakcijos Gibso energijos pokytis yra teigiamas.

Tarp Gibso laisvosios energijos pokyčio ΔG^0 ir cheminio proceso pusiausvyros konstantos K yra priklausomybė:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K.$$

Cheminių procesų Gibso energijos pokyčius galima apskaičiuoti remiantis Hesso dėsniu.

1.18. KOLOIDAI

Daugelis tirpių medžiagų tirpaluose pasiskirsto atskirų molekulių arba jonų pavidalu dalelėmis mažesnėmis negu 1 milimikronas (mμ), ir sudaro vadinamuosius tikruosius tirpalus. Tačiau kai kurios medžiagos (želatina, klijai ir t. t.) ištirpdamos tirpikliuose sudaro 100 milimikronų ir didesnes daleles, vadinamas koloidinėmis. Tirpaluose ištirpusių medžiagų dalelių stambumas vadi-

namas jų dispersijos laipsniu. Koloidinės dalelės, kurių dispersijos laipsnis didesnis kaip 100 mμ, vadinamos stambiadispersiais tirpalais arba emulsijomis ir suspensijomis.

T. Grahamas (1805–1869 m.) pagal difuzijos greitį tirpalus sugrupavo į kristaloidus ir koloidus. Greitai difunduojančias medžiagas jis pavadino kristaloidais, o lėtai difunduojančias – koloidais. Koloidai nepraeina pro gyvūninės pūsles ir nuo kristaloidų atskiriami dialize. Medžiagų skirstymas į kristaloidus ir koloidus moksle neprigijo, bet ir neišnyko.

Pastaruoju metu koloidinėms sistemoms taikomos dispersinio mediumo (terpės) ir dispersinės fazės sąvokos. Koloidinės dalelės, palyginti su tikrųjų tirpalų dalelėmis, yra labai didelės. Šiuo metu skiriami neorganinės ir organinės kilmės koloidai.

Kai dispersinė medžiaga sudaro skaidrius tirpalus, ji vadinama zoliu. Ilgainiui zoliai iš tirpalo išsiskiria drebučių pavidalu ir sudaro gelius. Vandeninių tirpalų geliai vadinami hidrogeliais. Zolio virtimas geliu vadinamas koaguliacija. Kai geliai skiedžiant tirpalus, vėl tampa zoliais, jie vadinami tirpiais, o kai zolių virsmas geliu yra negrįžtamas, – netirpiais.

Micelės. Koloidinių tirpalų dispersinė fazė sudaryta iš micelių. Kaip ir elektrolitų jonai, koloidinės dalelės turi krūvius. Hidrolizuojantis $FeCl_3$ druskai ir susidarant $Fe(OH)_3$ nuosėdoms, prie $FeCl_3$ prisijungia net iki 400 $Fe(OH)_3$ molekulių. Tokios micelės dializės metu atskelia chlorido jonus. Feležies(III) hidroksido micelė yra sudaryta iš branduolio, kuriame yra $nFe(OH)_3$ molekulių, difuzinio sluoksnio ir adsorbcinio sluoksnio. Silicio oksido micelės sandara:

$$\underset{\text{branduolys}}{(SiO_2)_n} \quad \underset{\text{adsorbcinis sluoksnis}}{mHSiO_3^-(x\text{-}m)H^+} \quad \underset{\text{difuzinis sluoksnis}}{xH^+}$$

Koloidinės dalelės elektrinį krūvį lemia difuzinio sluoksnio jonų krūviai. Vienodi koloidinių dalelių elektriniai krūviai jas vieną nuo kitos stumia, neleidžia susidurti, agreguoti ir nusėsti – koaguliuoti.

Tyndalio efektas. Pro koloidinį tirpalą praėjęs šviesos spindulių pluoštas palieka pėdsaką, kaip ir saulės spinduliai tamsiame dulkėtame kambaryje. Tai vadinama Tyndalio efektu. Koloidiniai tirpalai yra optiškai aktyvūs. Tikrieji tirpalai saulės šviesos neskaido, taigi Tyndalio efekto jie neturi. Dėl šviesos skaidymo koloidiniai tirpalai būna balzgani – opalescuoja.

Brauno judesiai. Stebint ultramikroskopu koloidinius tirpalus, matyti koloidinių dalelių zigzaginiai (Brauno) judesiai.

Paviršiaus įtempis. Koloidiniai tirpalai yra sudaryti iš dispersinės fazės ir dispersinės terpės. Koloidinių dispersinės fazės dalelių paviršiuje veikiančios stiprios paviršiaus įtempties jėgos lemia koloidinių tirpalų savybes. Paviršiaus įtemptimi vadinama jėga, kuri stengiasi iki minimumo sumažinti dalelės pavir-

šių. Skysčių dalelėms tokia jėga suteikia rutulio formą. Rutulių dydžiui mažėjant, intensyviai didėja sudarytų mažesnių rutuliukų paviršiaus lietimosi energija ir cheminis aktyvumas. Dispersinės fazės paviršiaus lietimosi energija lemia jų tarpusavio ir kontakto su dispersine terpe trauką – liofilines (baltymai, agaro zoliai ir geliai, taip pat gumiarabiko zoliai) savybes. Kai dispersinės fazės ir dispersinės terpės trauka yra didelė, koloidai turi liofilinių, o kai maža, – liofobinių (sidabro, aukso, arseno(III) sulfido ir t. t.) savybių.

Peptizatoriai. Peptizatoriai turi didelę įtaką gaminant koloidinius tirpalus. Peptizatorių priedai padeda tirpinti medžiagas ir koloidinėms dalelėms išsilaikyti koloidiniame tirpale. Nedidelis natrio šarmo priedas leidžia ištirpinti didelį silikato rūgšties kiekį ir sumažina koloidinio tirpalo klampą. Į geležies(III) hidroksido tirpalą, įdėjus truputį $FeCl_3$, į tirpalą pereina didelis geležies(III) hidroksido kiekis. Peptizatorių įtaka aiškinama jų geba adsorbuotis silikato rūgštyje arba geležies(III) hidrokside ir sudaryti koloidines miceles. Tirpinant natrio šarme riebiąsias organines rūgštis, gaunamas peptizatoriaus vaidmenį vaidinantis muilas, pavyzdžiui, natrio stereatas:

$$C_{17}H_{35}COONa \rightleftarrows C_{17}H_{35}COO^- + Na^+.$$

Parafinas su stearino jonais sudaro neigiamą daugiavalentį micelės joną, o natrio jonai, apsupę miceles, sudaro dvigubą sluoksnį ir neleidžia joms asocijuoti.

Stabilizatoriai. Atsargiai redukuojant metalų druskas, gaunami nepatvarūs metalų koloidiniai tirpalai, kurie lengvai sudaro suspensijas. Į tokius tirpalus įdėjus organinių koloidinių tirpalų priedų, suspensijos nesusidaro ir gauti tirpalai tampa patvarūs. Tokie priedai vadinami stabilizatoriais.

Heterogeninės dispersinės sistemos jautrios aplinkos poveikiams. Heterogeninių sistemų dispersinės dalelės gali agreguoti – koaguliuoti arba tiesiog nusėsti – sedimentuoti. Tačiau kai kurios heterogeninės sistemos yra gana patvarios. Dispersinių heterogeninių sistemų dalelėms koaguliuoti trukdo jų paviršiuje esantys vienvardžiai krūviai.

Susidarant zoliams, didelę reikšmę turi dispersinių fazių ir dispersinės terpės savybių santykis. Pagal tokią sąveiką zoliai skirstomi į liofilinius (dispersinės fazės dalelės traukia dispersinės terpės molekules) ir liofobinius (dispersinės fazės dalelės netraukia dispersinės terpės molekulių).

Zolių liofiliškumas ir liofobiškumas lemia jų patvarumą ir polinkį koaguliuoti. Heterogeninių dispersinių sistemų agregatinis patvarumas priklauso nuo dispersinės fazės dalelių dydžio, tankio, dispersinės terpės klampos ir temperatūros. Kuo didesnės yra dispersinės fazės dalelės, tuo didesnis sistemų agregatinis patvarumas.

Dispersinių sistemų kinetinis patvarumas susijęs su dispersinės fazės dalelių šiluminiu judėjimu dispersinėje terpėje (Brauno judesiais). Koloidų sistemų kinetinis patvarumas taip pat susijęs su dalelių dydžiu, terpės klampa ir temperatūra.

Heterogeninės dispersinės sistemos gaunamos disperguojant stambias kietas, skystas arba dujines daleles arba kondensuojant labai smulkias dujines arba persotintų tirpalų daleles.

Pavyzdžiui, saulės šviesa vulkaninių dujų mišinį verčia sąveikauti ir sudaryti sieros aerozolį:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O.$$

Suspensijos yra stambiadispersės koloidinės sistemos, sudarytos iš kietosios fazės dispersinių dalelių (> 100 mμ) skystoje dispersinėje terpėje. Kondensuotos suspensijos vadinamos pastomis.

Suspensijos gaunamos koloidiniuose malūnuose disperguojant stambesnes kietųjų medžiagų daleles. Suspensijų dalelių sedimentacijos greitis susijęs su jų dydžiu, tankiu, terpės klampa ir temperatūra. Suspensijų patvarumą didina stabilizatoriai arba paviršių aktyvinančios medžiagos.

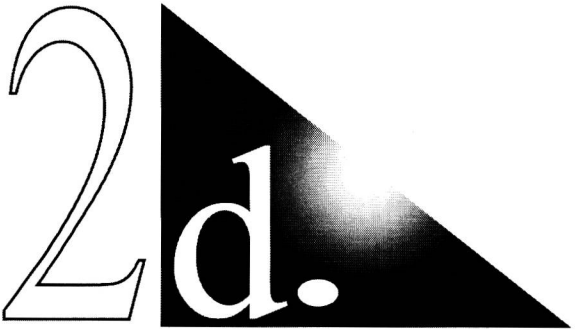
Suspensijos dažnai naudojamos statybinių medžiagų pramonėje, gaminant cementų, molio skiedinius, dažus ir lakus.

Emulsijos yra stambiadispersės sistemos, sudarytos iš skystos dispersinės fazės ir skystos dispersinės terpės. Emulsijų dispersinės fazės dalelių dydis svyruoja nuo 0,1 iki 50 mμ. Emulsijų pavyzdžiai yra pienas, benzolo vandeninis tirpalas ir t. t. Emulsijos gaminamos plakant tarpusavyje nesimaišančius skysčius.

Putos yra dispersinės sistemos, sudarytos iš dujinės dispersinės fazės ir skystos arba kietos dispersinės terpės. Skystos dispersinės terpės putų patvarumas priklauso nuo jas sudarančio plėvelinio karkaso. Skystos dispersinės terpės putos yra nepatvarios, o kietos dispersinės terpės putos – patvarios.

Geliai susidaro koaguliuojant koloidiniams zoliams. Zoliai koaguliuoja koloidinius zolius veikiant elektrolitais, kintant jų temperatūrai ir t. t. Kai kurios liofilinės koloidinės sistemos žemoje temperatūroje drebutėja, o pašildytos vėl suskystėja.

Pagal savybes geliai skirstomi į trapius ir elastingus. Pašalinus dispersinę terpę, trapieji geliai savo formos nepraranda. Elastingieji geliai dar vadinami drebučiais. Pašalinus dispersinę terpę, jie gerokai susitraukia. Kai kurie elastingieji geliai, patekę į dispersinę terpę, gali vėl atsigauti – brinkti ir net pereiti į zolius, ypač jei tirpalai yra maišomi. Kai kurie geliai savaime išskiria (sinerezė) dispersinę terpę.



ELEMENTŲ CHEMIJA

2. 1. PAGRINDINIŲ METALŲ IR JŲ JUNGINIŲ SAVYBĖS

Iš metalų Žemės plutoje labiausiai paplitę yra aliuminis (8,3 %), geležis (6,2 %), kalcis (4,66 %), magnis (2,76 %), natris (2,27 %), kalis (1,84 %), titanas (0,63 %), manganas (0,106 %) ir t. t. Tie metalai yra plačiai naudojami technikoje ir buityje. Todėl svarbu gerai pažinti jų savybes. Tada galima parinkti optimalias metalų naudojimo sąlygas, apsaugoti juos nuo korozijos ir mechaninio poveikio.

2.1.1. ALIUMINIS, Al

Atominis skaičius 13; atominė masė 26,98; valentiniai elektronai $3s^2 3p^1$; kiekis Žemės plutoje 8,3 % masės; jonizacijos potencialas 577,4 kJ/mol; neigiamasis elektringumas 1,5; jono(III) spindulys 0,053 nm; tankis 2,699 g/cm^3; lydymosi temperatūra 660 °C.

Aliuminio pavadinimas susijęs su alūno $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ pavadinimu. Aliuminis įeina į daugiau kaip 250 mineralų: korundą Al_2O_3; boksitus $Al_2O_3 \cdot H_2O$, diasporą α -AlOOH; visą grupę bevandenių (špinelį $MgAl_2O_4$, aliumochromitą $Fe^{II}(Cr^{III},Al)_2O_4$ ir kt.) ir hidratuotų aliuminatų; bevandenius aliumosilikatus –silimanitą $[Al_2[Al_2Si_2O_{10}]$, berilą $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, feldšpatus – albitą $NaAlSi_3O_8$, ortoklazą $KAlSi_3O_8$, anortitą $CaAl_2Si_2O_8$ ir kt., ir hidratuotus aliumosilikatus – kaolinitą $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$, montmorilonitą $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$, glaukonitą $KFe^{III}{}_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, muskovitą $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$, analcimą $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$, natrolitą $Na_3[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ ir kt.

Aliuminis gaunamas iš grynintųjų boksitų koncentratų, juos maišant su sintetiniu kriolitu $Na_3[AlF_6]$ ir elektrolizuojant 940÷980 °C temperatūros lydalą grafitu išklotoje vonioje (katodas). Kaip anodas naudojami grafito strypeliai, į lydinį įmerkti iš viršaus.

Kriolitas sintetinamas reakcija

$$Al(OH)_3 + 3NaOH + 6HF \rightarrow Na_3[AlF_6] + 6H_2O.$$

Vienai aliuminio elektrolizės voniai paruošti sunaudojama 1890 kg aliuminio oksido, 70 kg kriolito ir apie 15000 kWh elektros energijos. Prie katodo (vonios dugne) išsiskyręs aliuminis išleidžiamas į surinkimo vonias.

Aliuminis yra sidabriškai baltos spalvos, kalus, elastingas, lengvas, lengvai lydomas, laidus elektrai (64 % vario laidumo) metalas. Daugelis jo lydinių (duraliuminis, elektronmetalas ir kt.) yra mechaniškai stiprūs. Dėl greito pasyvavimosi apsitraukęs apsauginiu oksido sluoksniu aliuminis tampa atsparus

korozijai. Atsparumui korozijai padidinti aliuminis anodiškai oksiduojamas 15÷20 % koncentracijos sulfato rūgštyje, sudarant jo paviršiuje tankų oksido sluoksnį:

$$2Al + 3H_2O - 6e \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+.$$

Iš aliuminio ir jo lydinių gaminami elektros laidai. Ypač geros yra aliuminio lydinių savybės. Svarbus aliuminio lydinys yra duraliuminis (be aliuminio, jame yra 4 % Cu, 1,5 % Mg, 0,5 % Mn). Jis naudojamas aviacijoje.

Su visais metalais aliuminis sudaro intermetalinius junginius. Gyvsidabryje arba sublimate $HgCl_2$ aliuminis sudaro amalgamą, trukdančią jo paviršiuje susidaryti oksido sluoksniui:

$$nAl + mHg \rightarrow Al_nHg_m.$$

$$2Al + 3HgCl_2 \rightarrow 3Hg + 2AlCl_3.$$

Amalgama padengtas aliuminis intensyviai sąveikauja su vandeniu:

$$Al_nHg_m + 3nH_2O \rightarrow nAl(OH)_3 + mHg + \tfrac{3}{2}\, nH_2.$$

Su anglimi aliuminis sudaro metalinį karbidą Al_4C_3, su azotu – nitridą AlN, su siera – sulfidą Al_2S_3, su visais halogenais – halogenidus AlX_3 ir t. t.

Didelė aliuminio oksido susidarymo energija ($\Delta G_s^0 = -1582$ kJ/mol) leidžia naudoti jį aliumotermijoje, redukuojant metalų (V_2O_5, Cr_2O_3 ir kt.) ir nemetalų (SO_2, NO, NO_2, CO ir CO_2) oksidus aliuminio milteliais. Ore aliuminio milteliai dega ryškia liepsna ir naudojami fototechnikoje.

Aliuminis yra chemiškai aktyvus ($E^0 = -1{,}67$ V). Jis turi amfoterinių savybių ir gerai tirpsta rūgščių ir šarmų tirpaluose:

$$Al + NaOH + 5H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4(OH_2)_2] + \tfrac{3}{2}\, H_2.$$

Koncentruotose sulfato ir nitrato rūgštyse aliuminis pasyvuojasi ir netirpsta.

Silpnų rūgščių aliuminio druskos (cianidas, acetatas, karbonatas, sulfidas) vandenyje beveik visiškai hidrolizuojasi, sudarydamos atitinkamą rūgštį ir aliuminio hidroksidą. Aliuminio stiprių rūgščių druskų vandeniniai tirpalai dėl katijoninės hidrolizės yra rūgštūs ir sudaro $[Al(OH)_2(OH_2)_4]^+$ jonus. Aliuminio druskų kristalohidratų, pavyzdžiui, chlorido $[Al(OH_2)_6]Cl_3$, sudėtis rodo, kad chlorido jonai su aliuminiu tiesioginių ryšių nesudaro.

Vandeniui valyti dažnai naudojami AlOCl arba $Al_2(SO_4)_3$ koaguliantai. Šie koaguliantai šalina laikinąjį vandens kietumą

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2,$$

o susidaręs aliuminio hidroksido koloidas adsorbuoja vandens priemaišas, jas koaguliuoja ir nusodina.

Aliuminio junginiai. Aliuminiui būdinga sudaryti katijonus Al^{3+}, hidratuotus katijonus $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ ir kompleksinius $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_4(OH)_2]^-$ ir $[Al(OH)_6]^{3-}$ tipo anijonus.

Hidridai. Su vandeniliu aliuminis sudaro bespalvę, nelakią polimerinę $n(AlH_3)$ ($\Delta G_s^0 = +46$ kJ/mol) medžiagą, termiškai skylančią 150÷200 °C temperatūroje. Vandenyje aliuminio hidridas išskiria vandenilį:

$$n(AlH_3) + 3nH_2O \rightarrow nAl(OH)_3 + 3nH_2.$$

Aliuminio hidridas gaunamas eterinį LiH tirpalą veikiant aliuminio chloridu:

$$3LiH + AlCl_3 \rightarrow AlH_3 + 3LiCl.$$

Kai reakcijai naudojamas LiH perteklius, susidaro baltos spalvos, sausame ore patvari, redukcinių savybių kristalinė medžiaga – alanatas $Li[AlH_4]$

$$AlH_3 + LiH \rightarrow Li[AlH_4],$$

kurį vanduo skaido:

$$Li[AlH_4 + 4HOH \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2.$$

Alanatas naudojamas organinėje sintezėje, pavyzdžiui, silanams gauti:

$$Li[AlH_4] + SiCl_4 \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3.$$

Žinomi ir kiti aliuminio kompleksiniai hidridai: $Li_3[AlH_6]$, $(Na,K)[AlH_4]$, $(Be,Mg,Ca)[AlH_4]_2$, $Ga[AlH_4]_3$.

Halogenidai. Aliuminis su halogenais sudaro labai nepatvarius, greitai skylančius tik dujinės būsenos monohalogenidus AlX ir patvarius trihalogenidus AlX_3. Monohalogenidų nepatvarumą lemia ne jų Al-X ryšio silpnumas, o polinkis disproporcionuoti:

$$AlX \rightarrow \tfrac{2}{3}\,Al + \tfrac{1}{3}\,AlX_3.$$

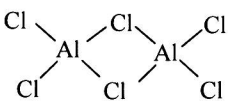
Aliuminio fluoridas AlF_3 ($\Delta G_s^0 = -1431$ KJ/mol) gaunamas 700 °C temperatūroje vandenilio fluoridu neutralizuojant $Al(OH)_3$, o kiti trihalogenidai tiesiogiai sintetinami iš elementų. Aliuminio trifluoridas naudojamas kriolito $Na_3[AlF_6]$ sintezei. Superfosfato gamyboje iš apatito išsiskyręs HF sujungiamas aliuminio hidroksidu:

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 \rightarrow 7CaSO_4 + 3Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF,$$

$$3HF + Al(OH)_3 + H_2O \rightarrow AlF_3 \cdot 4H_2O.$$

Skirtingai negu kiti aliuminio halogenidai, aliuminio trifluoridas lydosi aukštoje (1290 °C) temperatūroje ir beveik netirpsta vandenyje, rūgštyse ir šarmuose. Su šarminių metalų fluoridais aliuminio trifluoridas sudaro kompleksinius $M^I[AlF_4]$ arba $M^I_3[AlF_6]$ sudėties fluoridus. Čia M – Li^+, Na^+, K^+ ir NH_4^+. Iš jų plačiai naudojamas kriolitas $Na_3[AlF_6]$.

Aliuminio chloridas $n(AlCl_3)$ ($\Delta G^0_s = -629$ kJ/mol) yra sluoksninės struktūros ir lydosi 192,4 °C temperatūroje. Lydymosi temperatūroje susidaro tiltelio struktūros



dimeras Al_2Cl_6, kuriame aliuminio jonų koordinacijos skaičius 4. Bevandenis aliuminio chloridas drėgname ore ir vandenyje sudaro kristalohidratą $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ ir hidrolizuojasi:

$$AlCl_3 + 3HOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl.$$

Aliuminio trichlorido kristalai $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ yra bespalviai, gerai tirpsta vandenyje. Su šarminių metalų chloridais jis sudaro kompleksinius chloridus $M^I[AlCl_4]$ arba $M^I_3[AlCl_6]$.

Aliuminio bromido ir jodido savybės yra panašios į aliuminio chlorido savybes.

Aliuminio oksidas ir hidroksidas. Aliuminis sudaro daug oksido formų. Iš jų svarbūs yra α-Al_2O_3 – korundas ($\Delta G^0_s = -1582$ kJ/mol) ir γ-Al_2O_3. Aliuminio hidroksidai: α-$Al(OH)_3$ – bajeritas, γ-$Al(OH)_3$ – gibsitas (hidrargilitas), α-AlO(OH) – diasporas, γ-AlO(OH) – biomitas.

Korundas α-Al_2O_3 yra labai kieta (kietis pagal Moso skalę 9), besilydantis aukštoje (2050 °C) temperatūroje, chemiškai labai pasyvi medžiaga, naudojama kaip abrazyvas, taip pat metaliniam aliuminiui ir kermetams gauti. Korundas gaunamas kaitinant aliuminio hidroksidą, ore deginant aliuminio miltelius arba kaitinant aliuminio druskas:

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{150\,^\circ C} AlO(OH) \xrightarrow{300\,^\circ C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{900\div1000\,^\circ C} \alpha\text{-}Al_2O_3.$$

Dėl didelės polikondensacijos korundo hidratacijos Gibso energija

$$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \quad (\Delta G^0_r = -19{,}8 \text{ kJ/mol})$$

yra maža.

Korundas nereaguoja su rūgščių ir šarmų vandeniniais tirpalais, bet lydosi su šarmais ir sudaro aliuminatus – $M^I_2Al_2O_4$ arba $M^{II}Al_2O_4$.

Aliuminio oksido struktūroje deguonies atomų elektronai sąveikauja su aliuminio *d* elektronų tuščiomis orbitalėmis ir sudaro stiprius Al-O cheminius ryšius. Korundo tetragoninė tankios sanglaudos kristalo gardelė nėra labai kompaktiška (tankis ρ = 3,400 g/cm^3). Iš gibsito arba biomito susidaro (300÷400 °C) chemiškai aktyvi γ-Al_2O_3 forma, kuri naudojama kaip katalizatorius ir gaminant chromatografinę terpę.

α-AlO(OH) – diasporas, įeinantis į molių ir boksitų sudėtį, γ-AlO(OH) – biomitas, gaunamas šildant amorfines nuosėdas, susidariusias amoniaku veikiant aliuminio druskų vandeninius tirpalus.

Iš aliuminio hidroksidų patvariausias ($\Delta G_s^0 = -1157$ kJ/mol) yra hidrargilitas $Al(OH)_3$. Hidrargilito joninis potencialas J = Z/R = 3:0,053 = 56,6 nm^{-1} rodo jį turint amfoterinių savybių. Jis susidaro veikiant amoniaku karštus aliuminio druskų vandeninius tirpalus:

$$AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl.$$

Hidrargilito struktūra sudaryta iš $[Al(OH)_6]^{3-}$ oktaedrų. Aliuminio hidroksidas su rūgštimis ir šarmais sudaro druskas:

$$[Al(OH_2)_3(OH)_3] + 3H^+ \rightarrow [Al(OH_2)_6]^{3+},$$

$$[Al(OH_2)_3(OH)_3] + HO^- \rightarrow [Al(OH_2)_2(OH)_4]^- + H_2O.$$

Amfoterinis yra ir aliuminio oksidas:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3,$$

$$Al_2O_3 + CaO \rightarrow CaAl_2O_4.$$

Amoniako tirpale aliuminio oksidas ir hidroksidas netirpsta, kompleksinių amoniakatų nesudaro. Vandeniniuose tirpaluose aliuminio hidrokso jonų sudėtis priklauso nuo tirpalo pH ir temperatūros.

Lydant aliuminio oksidą arba hidroksidą su šarmais arba soda, gaunami bevandeniai aliuminatai, kuriuose yra AlO_2^- arba $Al_2O_4^{2-}$ anijonų. Susidarę bevandeniai aliuminatai vadinami špineliais. Tai kubinės singonijos, kristalinės, vandenyje netirpios medžiagos, kurių bendra sudėtis yra $Al_2M^{II}O_4$. Jose M^{II} – tai Mg, Zn, Be, Co ir kt. Špinelių elektrinės ir magnetinės savybės labai priklauso nuo jų sudėties, temperatūros ir struktūros.

Vandenyje tirpdami šarminių metalų aliuminatai sudaro hidroksoaliuminatus:

$$Na_2Al_2O_4 + 8H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH_2)_2(OH)_4].$$

Chalkogenidai. Tiesiogiai sąveikaudami (1000 °C) su sieros, seleno arba telūro garais, aliuminio milteliai sudaro sausame ore patvarius baltos spalvos

Al_2S_3 (ΔG_s^0 = 492 kJ/mol), pilkos spalvos Al_2Se_3 ir tamsiai pilkos spalvos Al_2Te_3. Vandenyje aliuminio sulfidas hidrolizuojasi iki galo ir sudaro H_2S ir $Al(OH)_3$.

Karbidas Al_4C_3 (ΔG_s^0 = −196 kJ/mol). Elektrinėje krosnyje 2000 °C temperatūroje kaitinant aliuminio ir grafito miltelius, gaunamas aliuminio karbidas Al_4C_3, kuris hidrolizės metu išskiria metaną:

$$Al_4C_3 + 12HOH \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

Aliuminio sulfatas $Al_2(SO_4)_3$ (ΔG_s^0 = −3100 kJ/mol) yra vandenyje gerai tirpstanti baltos spalvos medžiaga, gaunama sulfato rūgštimi veikiant aliuminio hidroksidą. Su vandeniu aliuminio sulfatas sudaro kristalohidratą $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Dėl hidrolizės aliuminio sulfato vandeninis tirpalas yra rūgštus.

Aliuminio sulfatas su kalio, amonio, rubidžio ir cezio sulfatais sudaro dvigubąsias druskas – alūnus, kurių bendra formulė yra $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Popieriaus ir odų gamyboje naudojamas bespalvis $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ alūnas.

Alūnų sudėties junginius gali sudaryti Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+} ir kiti trivalenčių metalų katijonai.

2.1.2. GELEŽIS, Fe

Atominis skaičius 26, atominė masė 55,85, valentiniai elektronai $4s^23d^6$. Geležis sudaro junginius, kurių oksidacijos laipsnis +2, +3 ir +6. Jonizacijos energija 751,4 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 1,64, jono(II) ir (III) spinduliai 0,078 ir 0,0645 nm, tankis 7,900 g/cm^3, lydymosi temperatūra 1528 °C.

Geležis jau žiloje senovėje buvo gaunama krosnyse medžio anglimi redukuojant geležies oksidines rūdas. Geležis sudaro apie 6,2 % Žemės plutos masės.

Geležis gamtoje randama hematito α-Fe_2O_3, magnetito $FeFe_2O_4$, limonito (hetito) $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ arba FeOOH, siderito $FeCO_3$, pirito FeS_2, pirotino FeS, markazito FeS_2, mispikelio FeAsS, melanterito $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, vivianito $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ir kaip izomorfinis intarpas – aliumosilikatų mineraluose.

Gavimas. Iš rūdų geležis pramoniniu būdu išskiriama, kai jose geležies yra ne mažiau kaip 25÷70 %. Geležiai išgauti vengiama naudoti rūdas, kuriose yra < 45 % Fe, taip pat sulfidines rūdas. Sulfidinės geležies rūdos naudojamos sulfato rūgčiai gauti.

Chemiškai gryna geležis gaunama termiškai skaidant geležies pentakarbonilą $Fe(CO)_5$, vandeniliu redukuojant (280÷340 °C) viustitą FeO arba elektrolizuojant vandeninį $FeSO_4$ tirpalą.

Techniškoji geležis gaunama aukštakrosnėse anglies(II) oksidu redukuojant hematito arba magnetito rūdas. Taip gaunamas ketus, turintis iki 4,5 % grafitinės anglies (pilkasis ketus) arba geležies karbido Fe_3C (baltasis ketus). Aukštakrosnėje vyksta geležies oksidų redukcija:

$$3Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{400^\circ C} 2Fe_3O_4 + CO_2 + 10{,}7 \text{ kcal},$$

$$Fe_3O_4 + CO \xrightarrow{500^\circ C} 3FeO + CO_2 - 3{,}6 \text{ kcal},$$

$$FeO + CO \xrightarrow{850^\circ C} Fe + CO_2 + 3{,}8 \text{ kcal}.$$

Suminė redukcijos reakcija:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2 + 3{,}8 \text{ kcal}.$$

Iš pilkojo ketaus gaminami liejiniai. Pilkasis ketus gerai lydosi, yra labai takus ir aušdamas mažai traukiasi. Jo sudėtyje būna 1,7÷4,3 % grafitinės anglies, 1,25÷4,0 % silicio, 0,5÷1,3 % mangano, mažiau kaip 0,6 % sieros ir 0,2÷0,6 % fosforo.

Baltasis ketus gaunamas naudojant mažai anglies. Cementitinės Fe_3C pavidalo anglies jame būna 1,7÷4,3 %, daugiau kaip 4 % mangano, 0,9÷1,6 % silicio, 0,08 % sieros. Cementito sudėtyje yra 6,67 % anglies. Cementitas turi sudėtingą kristalų gardelę, yra labai kietas, tankus (6,670 g/cm^3); magnetines savybes praranda 215 °C. Baltasis ketus yra kietas ir trapus, sunkiai apdorojamas mechaniškai. Naudojamas tolesnei redukcijai Marteno, Tomo arba Besemerio konverteriuose. Juose sumažinamas geležyje esančios anglies priemaišos kiekis, pridedama legiruojančiųjų metalų (Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V ir t. t.) priedų, gaminama kalioji geležis arba specialieji plienai.

Plienai yra geležies ir legiruojančiųjų metalų lydiniai. Juose anglies būna 0,1÷1,7 %, silicio 0,3 %, mangano 0,6 %, fosforo 0,05 %.

Kambario temperatūroje gryna geležis yra sidabriškai baltos arba pilkos spalvos, kietis pagal Moso skalę 4÷5. Geležis sudaro α-Fe (patvari iki 768 °C), β-Fe (patvari 768÷906 °C), γ-Fe (patvari 906÷1401 °C) ir δ-Fe (patvari 1401÷1536 °C) atmainas.

Smulkūs geležies milteliai yra piroforiniai – pašildyti ore, savaime užsidega. Su legiruojančiaisiais (Co, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Zr, Sb, Ti, Sn, Pb, Al, Be, Mg, Zn ir Cu) metalais geležis sudaro daug lydinių. Ji reaguoja su anglimi, deguonimi, siliciu, azotu, fosforu, siera, vandeniliu.

Chemiškai gryna geležis yra atspari korozijai ir su oro deguonimi nereaguoja. Techninė geležis drėgname ore sudaro mikrogalvaninius elementus ir elektrochemiškai koroduoja – apsitraukia oksihidratine $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ plėvele. Karšti vandens garai su geležimi sudaro magnetitą:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow FeFe_2O_4 + 4H_2 + 35{,}7 \text{ kcal}.$$

Siekiant apsaugoti nuo korozijos, geležis padengiama dažais, emaliais arba korozijai atsparių metalų dangomis.

Šildoma geležis sąveikauja su dujiniu chloru, sudarydama $FeCl_2$, bet nereaguoja su skystu chloru. Geležies milteliai su bromu arba jodu sudaro $FeBr_2 \cdot 2FeBr_3$ arba $FeJ_2 \cdot 2FeJ_3$ junginius. Geležies miltelius šildant su chloru, bromu arba jodu, gali susidaryti Fe_2Cl_6, Fe_2Br_6 arba Fe_2J_6 junginiai. Geležies milteliai sieros atmosferoje sudaro FeS arba FeS_2 sudėties sulfidus. Fosforas, arsenas ir silicis kaitinami su geležies milteliais sudaro intermetalinius kintamos sudėties junginius: Fe_3P, Fe_2P, FeP, Fe_3As_2, Fe_2As, Fe_3As_4, Fe_3Si_2, FeSi, $FeSi_2$, Fe_2Si.

Geležies elektrodo normalinis potencialas $Fe/Fe^{3+} = -0{,}44$ V. Geležį veikiant praskiestų mineralinių rūgščių vandeniniais tirpalais, rūgščių vandenilio jonai pakeičiami geležies(II) katijonais. Koncentruotos sulfato ir nitrato rūgštys geležį pasyvuoja.

Geležies(II) junginius oksidatoriai oksiduoja iki geležies(III) junginių, o labai stiprūs oksidatoriai šarminėje terpėje geležį oksiduoja net iki geležies(VI) junginių – feratų.

Geležis ir jos lydiniai (plienai) labai plačiai naudojami technikoje ir buityje. Iki 900 °C temperatūros geležies ir jos lydinių savybės nesikeičia. Plienai būna magnetiniai, nemagnetiniai, atsparūs rūgštims, kietieji, nerūdijantieji, kaitrai atsparūs ir kt. Be geležies ir jos lydinių technikoje ir buityje naudojami ketaus gaminiai, taip pat bronzos gaminiai, turintys iki 4,0÷6,5 % geležies. Geležies priedas pagerina bronzos plastiškumą, kietumą, kalumą, antifrikcines savybes.

Geležis šiuolaikinėje technikoje turi milžinišką reikšmę. Jos pasaulinė gamyba viršija 150 milijonų tonų per metus.

Geležies junginiai. Geležies(I), (IV) ir (VI) oksidacijos laipsnio junginių žinoma mažai. Patvariausi yra geležies(III) junginiai. Geležies polinkis sudaryti kompleksus yra mažesnis negu kobalto ir nikelio. Žinomi geležies(II) ir geležies(III) acido kompleksai (halogeno-, ciano- , tiociano-, sulfato-, oksalato- ir kt.). Geležis sudaro nemaža chelatinių kompleksų.

Geležies(II) junginiai turi metalinių druskų (sudaro hidroksidą, yra reduktoriai) savybių. Aukščiausio oksidacijos laipsnio(VI) geležies junginiai – feratai turi nemetalų savybių. Fe^{3+} ir Fe^{2+} redokso normalinis potencialas $E^0 = 0{,}771$ V.

Daugeliu savybių geležies(II) junginiai yra panašūs į Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} katijonų druskas, Fe^{3+} junginių savybės yra panašios į Al^{3+} junginių savybes, o FeO_4^{2-} anijono savybės yra panašios į MnO_4^-, CrO_4^{2-} anijonų savybes.

Be čia minėtų junginių, geležis sudaro dar metaloorganinius ir įterptinius junginius.

Geležies(II) junginiai. Yra žinoma daug geležies(II) junginių, kuriuose Fe^{2+} būna $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ katijonų arba $[Fe(OH)_6]^{4-}$, $[FeF_4]^{2-}$, $[FeCl_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(SCN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_5X]^{-n}$ anijonų pavidalo.

Geležies(II) katijonas yra bespalvis, paramagnetinis, šarminėje terpėje nepatvarus, lengvai oksiduojasi oro deguonimi. Vandenyje hidratinis katijonas $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ yra blyškiai žalsvos spalvos. Geležies(II) druskos gaunamos veikiant metalą, jo hidroksidą, karbonatą arba sulfidą mineralinėmis rūgštimis, apsaugant reakcijos mišinį nuo oro deguonies poveikio.

Geležies(II) junginiai turi reduktorių savybių ir polinkį oksiduotis iki geležies(III) junginių. Ypač lengvai oro deguonimi oksiduojasi $Fe(OH)_2$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \qquad E^0 = -0{,}56\ V.$$

Rūgštinėje terpėje geležies(II) junginius oksiduoja stiprūs oksidatoriai: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, H_2O_2, Cl_2 ir hipochloritai. Geležies(II) junginiams oksiduojantis iki geležies(III) junginių, tirpalų spalva kinta nuo žalios iki geltonos arba net rudos.

Bevandenės geležies(II) druskos prisijungia amoniaką ir sudaro $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ katijonus, kurie vandenyje yra labai nepatvarūs ir skyla, sudarydami akvakompleksus $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$.

Geležies(II) druskų savybės yra panašios į Mn^{2+} ir Zn^{2+} druskų, ypač jų koordinacinių junginių, savybes.

Geležies(II) oksidas FeO (ΔG_s^0 = –245 kJ/mol) gaunamas termiškai skaidant $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ beorėje erdvėje, redukuojant Fe_2O_3 anglies(II) oksidu 500 °C, vandeniliu 700÷800 °C, kaitinant beorėje erdvėje 650÷700 °C, taip pat kaitinant sideritą $FeCO_3$ 490÷580 °C temperatūroje.

FeO yra juodos spalvos, nepatvarūs kristaliniai (NaCl gardelė) diamagnetiniai milteliai. Šildomas ore FeO 200÷250 °C temperatūroje, jis pereina į Fe_2O_3, o pasiekęs 570 °C disproprcionuoja į Fe ir Fe_3O_4. Oksidas FeO lydosi 1360 °C temperatūroje, netirpsta vandenyje ($FeO + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$, ΔG_r^0 = –10,6 kJ/mol) ir šarmų tirpaluose, gerai tirpsta mineralinėse rūgštyse, sudarydamas geležies(II) druskas. Kaitinamas vandenilio ir anglies(II) oksido atmosferoje, FeO redukuojasi iki metalo, o kaitinant vandens garuose vyksta oksidacijos reakcija:

$$2FeO + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2.$$

Geležies(II) oksidas su kitų metalų oksidais sudaro špinelių: $Fe^{II}[M^{III}{}_2O_4]$ arba perovskito $Fe^{II}M^{IV}O_3$ pavidalo junginius.

Geležies(II) hidroksidas $Fe(OH)_2$ ($\Delta G_s^0 = -493$ kJ/mol) sudaro geltonai baltos spalvos pluoštines nuosėdas. Jis gaminamas beorėje erdvėje šarmais veikiant geležies(II) druskų vandeninius tirpalus. Jo joninio potencialo (Z/R = 2:0,078 = 25,6 nm^{-1}) dydis rodo bazines savybes. Vandens tirpaluose jis susidaro, kai terpės pH = 7,7. Ore susidaro rudai žalsvos spalvos mišraus hidroksido $Fe(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3$ nuosėdos, kurias rudai nudažo $Fe(OH)_3$:

$$4Fe^{2+} + 8HO^- + \tfrac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow 2[Fe(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3],$$
$$2Fe^{2+} + 4HO^- + \tfrac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3.$$

Vandenilio peroksidas arba hipochloritai $Fe(OH)_2$ akimirksniu oksiduoja iki $Fe(OH)_3$.

Kadangi $Fe(OH)_2$ turi bazinių savybių, jo druskos vandenyje hidrolizuojasi silpnai. Šis hidroksidas verdančiuose koncentruotuose (> 50 %) natrio šarmo tirpaluose sudaro melsvai žalios spalvos $Na_4[Fe(OH)_6]$ heksahidroksoferatą(II), kuris su bario druskų tirpalais sudaro bespalves $Ba_2[Fe(OH)_6]$ nuosėdas.

Geležies difluoridas FeF_2 ($\Delta G_s^0 = -618$ kJ/mol) gaunamas fluorinant geležies miltelius; veikiant geležies miltelius dujiniu HF; redukuojant FeF_3 geležies milteliais, vandeniliu arba amoniaku.

Geležies difluoridas yra baltos spalvos tetragoniniai 3,950÷4,090 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 1100 °C temperatūroje. Jis gerai tirpsta vandenyje ir sudaro romboedrinį (tankis 2,095 g/cm^3) baltos spalvos kristalohidratą $FeF_2 \cdot 4H_2O$. Su šarminių metalų fluoridais FeF_2 sudaro kompleksines acido druskas: $K[FeF_3]$, $K_2[FeF_4]$, $NH_4[FeF_3] \cdot 2H_2O$.

Geležies dichloridas $FeCl_2$ ($\Delta G_s^0 = -303$ kJ/mol) gaunamas geležies miltelius veikiant (500 °C) vandenilio chlorido HCl dujomis; veikiant FeO druskos rūgšimi; redukuojant (550÷630 °C) Fe_2Cl_6 vandeniliu arba geležies milteliais.

Geležies dichloridas yra paramagnetiniai romboedriniai baltos spalvos 2,988 g/cm^3 tankio kristalai. Jis lydosi ir sublimuoja 672 °C temperatūroje. Geležies dichloridą oro deguonis oksiduoja:

$$6FeCl_2 + \tfrac{3}{2} O_2 \rightarrow 2Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3.$$

$FeCl_2$ sudaro kristalohidratus su 1, 2, 4 ir 6 vandens molekulėmis, taip pat kompleksines acidoakvadruskas $M^I[Fe(OH_2)_3Cl_3]$, kai M^I yra K, Li, Rb ir Cs, ir $M^I_2[Fe(OH_2)_2Cl_4]$, kai M^I yra Rb ir Cs.

Geležies(II) chlorido hekshidratas $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ gaunamas inertinėje CO_2 aplinkoje –12,3 ÷ –36,5 °C temperatūroje iš $FeCl_2$ tirpalų iškristalinant žalius kristalus.

Rentgenografine analize nustatyta, kad $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ sudaro tarpusavyje sujungtus transoktaedrus $[Fe(OH_2)_4Cl_2]$.

Geležies(II) chlorido tetrahidratas $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -1272$ kJ/mol) vandeniniuose tirpaluose CO_2 aplinkoje susidaro 30÷40 °C temperatūroje. Jis sudaro žalsvai melsvus monoklininius 1,937 g/cm^3 tankio kristalus.

Geležies(II) chlorido dihidratas $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ gaunamas 90 °C temperatūroje CO_2 atmosferoje dehidratuojant $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Jis sudaro bespalvius monoklininius 2,358 g/cm^3 tankio kristalus. Esant 120 °C temperatūrai, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ sudaro monohidratą $FeCl_2 \cdot H_2O$.

Geležies dichloridas sudaro nemaža nelabai patvarių koordinacinių junginių: $[Fe(C_5H_5N)_4]Cl_2$, $[Fe(H_2N\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_3]Cl_2$, taip pat aduktus: $FeCl_2 \cdot 4CH_3OH$, $12FeCl_2 \cdot NO$.

Geležies(II) chloridas naudojamas kaip vaistas nuo anemijos ir kaip tonizuojantis junginys. Jis skatina eritrocitų susidarymą. Fidelio ir Krafto reakcijoje $FeCl_2$ vaidina katalizatoriaus vaidmenį.

Geležies(II) cianidas $Fe(CN)_2$ gaunamas rudai geltonų nuosėdų pavidalu, veikiant šarminių metalų cianidais geležies(II) druskų vandeninius tirpalus. Esant KCN pertekliui, susidaro kalio heksacianoferatas(II) $K_4[Fe(CN)_6]$. Žinomi šarminių, šarminių žemių metalų, vario(II), cinko, gyvsidabrio (II), mangano (II), trivalenčių aliuminio, galio, indžio, stibio, bismuto ir vanadžio kompleksiniai cianidai.

Šarminių ir šarminių žemių metalų (išskyrus barį) cianidai tirpsta vandenyje, yra palyginti patvarūs, aukštoje temperatūrai skaidosi, rūgštinėje terpėje oksiduojasi.

Veikiant kalio heksacianoferatą(II) trivalentės geležies katijonais, susidaro Berlyno mėlynasis:

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \rightarrow Fe^{III}_4\,[Fe(CN)_6]_3.$$

Jis naudojamas dažams. Berlyno mėlynasis netirpsta vandenyje, rūgštyse. Jo kristalohidratas $Fe_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ naudojamas gaminant fotopopierių, nustatant tirpale geležies(III), cinko, vario(II), urano katijonų buvimą ir kaip dažai.

Vandenilio heksacianoferatas(II) gaunamas apdorojant $Ba_2[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ sulfato rūgštimi arba $Pb_2[Fe(CN)_6]$ – vandenilio sulfidu.

$H_4[Fe(CN)_6]$ yra netirpūs vandenyje 1,536 g/cm^3 tankio baltos arba baltai gelsvos spalvos kubiniai kristalai. Tai stipri rūgštis. Esant 100 °C, ji persigrupuoja:

$$3H_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6] + 12HCN.$$

Oro deguonis, ozonas, chloras, bromas ir jodas vandenilio heksacianoferatą(II) oksiduoja iki $H_3[Fe(CN)_6]$.

Prusido junginiai yra heksacianoferatai(II), kurių viena ciano grupė yra pakeista NO, CO, NH_3, H_2O, NO_2, NOS, SCN, SO_3, AsO_2 grupėmis.

Geležies tiocianidas (rodanidas) $Fe(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ susidaro vandeniniuose tirpaluose (apsaugotuose nuo oro deguonies) veikiant $Ba(SCN)_2$ geležies(II) sulfatu; neutralizuojant HSCN geležies(II) hidroksidu $Fe(OH)_2$; redukuojant $Fe(SCN)_3$ geležies milteliais arba Sn^{2+} druskomis.

$Fe(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ yra žalios spalvos rombinės prizmės, kurios, būdamos ore, rausvėja, tirpsta vandenyje, su šarminių metalų tiocianidais (rodanidais) sudaro kompleksinę druską $M^I_4[Fe(SCN)_6] \cdot nH_2O$.

Geležies(II) sulfidas FeS ($\Delta G^0_s = -101$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo pirotino pavidalu. Tai geltoni, heksagoniniai, magnetinių savybių, 4,580÷4,700 g/cm^3 tankio kristalai. Jis randamas kartu su vario, nikelio, kobalto ir kitų metalų sulfidais.

Geležies(II) sulfidas gaunamas kaitinant geležies miltelius sieros garuose; leidžiant 750÷1000 °C temperatūros H_2S ir H_2 dujų mišinį pro Fe_2O_3; geležies(II) druskų tirpalus (pH > 4,5) veikiant amonio sulfidu. Gaunami tamsiai rudi heksagoniniai FeS kristalai, kurie lydosi 1193 °C temperatūroje, netirpsta vandenyje, bet tirpsta praskiestose mineralinėse rūgštyse ir išskiria H_2S.

Juodos spalvos drėgnos FeS nuosėdos ore oksiduojasi ir virsta $Fe(OH)_3$:

$$2FeS + 3H_2O + \tfrac{3}{2} O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2S.$$

Šildomas FeS vandeninis tirpalas oksiduojasi:

$$3FeS + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2.$$

Geležies disulfidas FeS_2 ($\Delta G^0_s = -163$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo pirito pavidalu. Piritas sudaro blizgančius, geltonus, NaCl gardelės tipo kristalus, kurių kristalografiniuose mazguose yra Fe^{2+} ir S_2^{2-} jonai.

Geležies disulfidas gaunamas kaitinant sieros atmosferoje geležies miltelius arba veikiant P_4S_{10} geležies(III) chlorido tirpalu:

$$3Fe_2Cl_6 + P_4S_{10} \rightarrow 3FeS_2 + 3FeCl_2 + 4PSCl_3.$$

Piritas susidaro 400÷500 °C temperatūroje Fe_2O_3 redukuojant sieros(IV) oksidu. Drėgname ore markazitas FeS_2 oksiduojasi:

$$FeS_2 + \tfrac{7}{2} O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Geležies(II) sulfatas $FeSO_4$ ($\Delta G^0_s = -820$ kJ/mol) gaunamas ore kaitinant (250÷290 °C) piritą; kaitinant (540 °C) anglezitą $PbSO_4$ su geležies milteliais; kaitinant ore (300 °C) chalkopiritą, $FeCuS_2$ su piritu ir CuO; dehidratuo-

jant (300 °C) melanteritą $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ CO_2 atmosferoje arba vandenilio (350 °C) atmosferoje; kaitinant ore Fe_3O_4 su SO_2:

$$Fe_3O_4 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow FeSO_4 + Fe_2O_3 + SO_3.$$

Bevandenis $FeSO_4$ yra toksiškas, paramagnetinis, higroskopiškas. Jis sudaro ortorombinius baltos spalvos, 3,140 g/cm^3 tankio kristalus. Deguonies atmosferoje oksiduojasi iki $Fe_2(SO_4)_3$.

Geležies(II) sulfatas sudaro kristalohidratus su 1,4 ir 7 H_2O molekulėmis.

Heptahidratas $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -2510$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo melanterito pavidalu. Jis dar vadinamas geležies kuporosu. Tikroji jo formulė $[Fe(OH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$. Beorėje erdvėje jis išskiriamas iš tirpalo nuo –1,8 °C iki –56,7 °C temperatūroje. Tai žalsvai melsvi paramagnetiniai, monokliniai 1,898 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 64 °C, verda 118,3 °C temperatūroje. Dehidratuojasi stadijomis:

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow{65 \div 80\,^\circ C} FeSO_4 \cdot 4H_2O \xrightarrow{110 \div 160\,^\circ C} FeSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{110 \div 160\,^\circ C} FeSO_4 \xrightarrow{580\,^\circ C} \tfrac{1}{2} Fe_2O_3.$$

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ laikomas sandariai uždarytuose rudos spalvos stikliniuose induose. Vandeniniuose tirpaluose esant laisvos sulfato rūgšties geležies kuporosas atsparus oksidacijai. Jis redukuoja daugelį stiprių oksidatorių:

$$2FeSO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Susidaręs NO prisijungia prie $FeSO_4$, sudarydamas rudos spalvos geležies nitrozosulfatą $FeSO_4)_x(NO)_y$.

Vandeniniuose tirpaluose geležies(II) ir amonio sulfatai sudaro dvigubą (Moro druskos) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sulfatą, atsparų oro deguonies poveikiui. Moro druska yra mėlynai žalsvi paramagnetiniai monokliniai stambūs kristalai. Iš Moro druskos kristalų gaminami standartiniai reikiamos koncentracijos geležies(II) tirpalai.

Geležies(II) nitratas $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ angliarūgštės aplinkoje iš vandeninių tirpalų išsikristalizuoja –12÷60,5 °C temperatūroje. Vandeniniuose tirpaluose jis gaunamas geležies drožles veikiant praskiesta (ρ = 1,07 g/cm^3) nitrato rūgštimi. Koncentruojant (–28÷–12 °C) gautą tirpalą, iškrinta $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ nuosėdos. Šalia jo gali susidaryti geležies(II) ir geležies(III) sulfatų mišinys.

Geležies karbonatas $FeCO_3$ ($\Delta G_s^0 = -680$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo siderito arba geležies špato pavidalu. Jis gaunamas geležies(II) druskas (apsaugotas nuo oro deguonies poveikio) veikiant sodos tirpalu. Gaunami pa-

ramagnetiniai, baltos spalvos, 3,820÷3,900 g/cm^3 tankio milteliai, kurie 490÷580 °C temperatūroje termiškai disocijuoja į FeO ir CO_2. Vandenyje, turinčiame CO_2, ištirpusi geležies(II) karbonato dalis sudaro $Fe(HCO_3)_2$ ir padidina tirpumą. Ore $Fe(HCO_3)_2$ oksiduojasi iki $Fe(OH)_3$:

$$2Fe(HCO_3)_2 + H_2O + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 4CO_2.$$

Geležies(III) junginiai. Žinoma labai daug geležies(III) junginių, kuriuose geležis sudaro Fe^{3+}, $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ katijonus ir $[FeF_6]^{3-}$, $[FeCl_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ ir kt. anijonus.

Geležies(III) jono priešpaskutiniame elektronų sluoksnyje yra $3s^0 3d^5$ elektronai. Todėl šis katijonas yra patvarus, paramagnetinis, tamsiai rudos spalvos.

Geležies(III) druskos gaunamos oksiduojant geležies(II) druskas; veikiant geležies(III) oksidą arba hidroksidą rūgštimis. Geležies(III) halogenidai sudaro dimerus Fe_2X_6 arba mišrius halogenidus $FeX_2{\cdot}2FeX_3{\cdot}xH_2O$. Kadangi geležies(III) katijono joninis potencialas J = 3:0,067 = 44,77, jis turi silpnų amfoterinių savybių, vandenyje hidrolizuojasi, suteikia vandeniui rūgštumo. Geležies(III) katijoną H_2S, HJ, SO_2, N_2H_4, NH_2OH, atominis (*in statu nascendi*) vandenilis redukuoja iki Fe^{2+}.

Geležies(III) oksidas Fe_2O_3 ($\Delta G_s^0 = -742$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo hematito pavidalu. Jis sudaro α, γ ir δ Fe_2O_3 modifikacijas. α-Fe_2O_3 atitinka hematitą. Fe_2O_3 susidaro oksiduojant geležį ore, aukštesnėje kaip 200 °C temperatūroje arba tris valandas 110 °C temperatūroje šildant δ-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 modifikacija yra feromagnetinė. Ji susidaro ore oksiduojantis geležiai žemesnėje kaip 200 °C temperatūroje arba kaitinant α-Fe_2O_3 300 °C temperatūroje. Feromagnetinė δ-Fe_2O_3 modifikacija susidaro oksiduojant geležies(II) druskų šarminius tirpalus.

Fe_2O_3 gaunamas termiškai dehidratuojant (700 °C) $Fe(OH)_3$; termiškai disocijuojant (600÷800 °C) $Fe(NO_3)_3$; ore 500 °C temperatūroje skaidant $FeCO_3$; 600 °C temperatūroje skaidant $FeSO_4$.

α-Fe_2O_3 yra raudoni 5,240 g/cm^3 tankio milteliai, kurie lydosi 1550 °C temperatūroje. Hematitas netirpsta vandenyje ($Fe_2O_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3{\cdot}3H_2O$ $\Delta G_r^0 = 55{,}2$ kJ/mol). Geležies milteliais, vandeniliu, CO dujomis arba aliuminiu jis redukuojamas iki $FeO{\cdot}Fe_2O_3$ arba FeO. Visas geležies(III) oksido modifikacijas redukuojant vandeniliu (280÷340 °C), gaunami piroforiniai geležies milteliai. Geležies(III) oksido modifikacijų tirpumas rūgštyse priklauso nuo jų gavimo temperatūros ir kaitinimo trukmės. Geležies(III) oksidai yra pigmentai, vadinami suriku, ochra, mumija ir naudojami dažams.

Geležies(III) hidroksidas $Fe(OH)_3$, arba tiksliau – $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ΔG_s^0 = – 1399 kJ/mol), yra raudonai rudos nuosėdos, susidarančios šiltus geležies(III) druskų vandeninius tirpalus veikiant amoniaku arba šarmais. Jo joninis potencialas J = Z/R = 3/0,0645 = 46,5 nm^{-1} rodo, kad hidroksido amfoterinės savybės silpnos. Iš vandeninių tirpalų geležies(III) hidroksidas susidaro, kai terpės pH ~ 2,2, ir koloidinį pavidalą išlaiko iki pH ~ 7. Hidroksidas netirpus vandenyje, yra silpnai amfoterinių savybių, sąveikauja su rūgštimis ir labai stipriais (pH > 14) šarmais ir sudaro druskas – hidroksoferatus(III):

$$Fe(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Fe(OH)_6].$$

$Fe(OH)_3$ naudojamas valyti iš dujų H_2S ir kaip priešnuodis nuo arseno, su kuriuo sudaro netirpius junginius, nuodų.

Silpnai pašildytas geležies(III) hidroksidas sudaro hetito rūgštį $HFeO_2$, kuri randama gamtoje hetito α-$HFeO_2$ arba lepidokrito γ-$HFeO_2$ pavidalu. Žinomas geltonos arba tamsiai rudos spalvos, 3,300÷3,400 g/cm^3 tankio hidrohetitas arba limonitas $HFeO_2 \cdot nH_2O$.

Feritus M^IFeO_2 arba $M^{II}Fe_2O_4$ sudaro Li, Na, K, Ag, Mg, Zn metalų katijonai. Jie gaunami lydant Fe_2O_3 su tų metalų oksidais, hidroksidais arba karbonatais.

Hidroksoferatus(III) $M^I_3[Fe(OH)_6]$ ir $M^{II}_3[Fe(OH)_6]_2$ tirpaluose sudaro Na, K, Sr ir Ba hidroksidai, esant dideliam šarmų pertekliui. Susidaro geltonos spalvos $Na_3[Fe(OH)_6]$, raudonos spalvos $K_3[Fe(OH)_6]$, baltos spalvos stroncio ir bario heksahidroksoferatų(III) kristalų milteliai.

Mišrus oksidas $FeO \cdot Fe_2O_3$ gamtoje randamas mineralo magnetito pavidalu. Jis gaunamas kaitinant kitus geležies oksidus, 400÷500 °C temperatūroje redukuojant Fe_2O_3 vandeniliu, 800 °C temperatūroje – vandens garais arba CO dujomis. Magnetitas sudaro trapius juodos spalvos kubinius kristalus, kurie lydosi 1538 °C ir skyla 1787 °C temperatūroje. Jis yra chemiškai inertiškas, geras elektros laidininkas ir naudojamas elektrodų gamybai.

Geležies trifluorido dimeras Fe_2F_6 (monomero ΔG_s^0 = –972 kJ/mol) gaunamas sąveikaujant fluorui su geležies milteliais, oksiduojant $FeCl_2$ arba šildant Fe_2O_3 HF atmosferoje. Gautas Fe_2F_6 dimeras yra žali triklininiai 3,870 $g \cdot cm^{-3}$ tankio kristalai, kurie lydosi 1027 °C temperatūroje, vandenyje hidrolizuojasi. Vandeniniame tirpale Fe_2F_6 susidaro apdorojant $Fe(OH)_3$ HF rūgštimi. Jis sudaro kristalohidratus su 3, 4,5 ir 9 vandens molekulėmis. Trihidratas $FeF_3 \cdot 3H_2O$ sudaro raudonus, $FeF_3 \cdot 4{,}5H_2O$ – rausvus, $FeF_3 \cdot 9H_2O$ – beveik bespalvius kristalus.

Šarminių metalų fluoridų tirpaluose Fe_2F_6 sudaro acido kompleksus su $[FeF_4]^-$ arba $[FeF_6]^{3-}$ anijonais.

Geležies trichlorido dimeras Fe_2Cl_6 arba $Fe[FeCl_6]$ (monomero ΔG_s^0 = –332 kJ/mol) gaunamas 400÷500 °C temperatūroje sausomis chloro dujomis veikiant geležies drožles arba miltelius, taip pat 400÷450 °C temperatūroje chloro atmosferoje kaitinant geležies miltelių ir anglies mišinį.

Junginys $Fe[FeCl_6]$ yra higroskopiški, paramagnetiniai, heksagoniniai, tamsiai raudonos spalvos 2,898 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 25 °C, o verda 316 °C temperatūroje. Kristalai vandenyje hidrolizuojasi, sudarydami bazinį chloridą. Sausą Fe_2Cl_6 veikiant amoniako dujomis, susidaro nepatvarus $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$, kurį lengvai suskaldo vanduo. Esant 400÷450 °C, geležies trichlorido garuose yra dimeras Fe_2Cl_6, o pasiekus 750 °C – monomeras $FeCl_3$. Geležies(III) chloridas oksiduoja KJ, $SnCl_2$, H_2S, $Na_2S_2O_3$, N_2H_4 ir NH_2OH.

Žinomi $Fe[FeCl_6]$ kristalohidratai, turintys 4, 5, 7 ir 12 vandens molekulių ir kompleksinės acido druskos $M^I{}_3[FeCl_6]$, $M^I[FeCl_4]\cdot nH_2O$ ir kt. Didėjant vandens molekulių skaičiui, kristalohidratų spalva kinta nuo raudonos iki geltonos ir žemėja lydymosi temperatūra.

Žinomi $H[FeCl_4]\cdot 2H_2O$ ore tyžtančios geltonai rudos spalvos rūgšties kristalai.

Fe_2Cl_6 padeda kraujui krešėti, Fridelio ir Krafto reakcijoje vaidina katalizatoriaus vaidmenį, naudojamas kaip vaistas nuo anemijos ir kaip nuotekų valymo koaguliantas.

Mišrus chloridas $FeCl_2\cdot 2FeCl_3\cdot 10H_2O$ yra heksagoniniai, geltoni kristalai, kurie lydosi 45 °C temperatūroje.

Heksacianoferatai $M^I{}_3[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$ susidaro tirpaluose sąveikaujant geležies(II) druskoms su šarminių metalų cianidais, o po to gautas cianidines druskas oksiduojant. Jonas $[Fe(CN)_6]^{3-}$ yra tamsiai raudonos spalvos, o jo druskos yra ne tokios tirpios kaip $M^I{}_4[Fe(CN)_6]$ druskos. Iš jų tirpesni yra šarminių ir šarminių žemių metalų heksacianoferatai(III).

Kalio heksacianoferatas(III) $K_3[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ (ΔG_s^0 = –1172 kJ/mol) išskiriamas iš koncentruotų vandeninių tirpalų. Jis gaunamas oksiduojant $K_4[Fe(CN)_6]$, taip pat neutralizuojant $H_3[Fe(CN)_6]$ kalio šarmo tirpalu. Kalio heksacianoferatas(III) yra toksiški, paramagnetiniai, monokliniai oranžiškai raudoni, 1,850 g/cm^3 tankio kristalai, kurie šarminėje terpėje redukuojasi:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH \rightarrow 2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2.$$

Šioje reakcijoje naudojami 15÷20 % KOH tirpalai ir kietas kalio heksacianoferatas(III).

Veikiant geležies(II) druskas kalio heksacianoferatu(III), susidaro Turnbulio mėlynasis:

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4.$$

Vandenilio heksacianoferato(III) rūgštis $H_3[Fe(CN)_6]$ gaunama $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$ veikiant H_2S arba H_2SO_4 rūgštimis, oksiduojant $H_4[Fe(CN)_6]$ deguonimi, ozonu, koncentruota HNO_3, chlorkalkėmis, vandenilio peroksidu ir t. t. Tai raudonai geltoni, blizgantys, paramagnetiniai adatų pavidalo kristalai, vandenyje gerai tirpstanti stipri rūgštis.

Prusidiniai junginiai M^I_2 $[Fe(CN)_5X]$, kai X yra NH_3, H_2O, NO_2, SO_3 ir t. t. Iš jų svarbus yra kalio nitroprusidas $K_2[Fe(CN)_5NO]$, kuris gaunamas $K_3[Fe(CN)_6]$ veikiant 30 % HNO_3 arba $K_4[Fe(CN)_6]$ veikiant $NaNO_2$:

$$K_4[Fe(CN)_6] + KNO_2 + H_2O \rightarrow K_2[Fe(CN)_5NO] + KCN + 2KOH.$$

Kalio nitroprusidas yra higroskopiški, toksiški, raudoni kristalai. Ore jie yra patvarūs, kalio permanganatas juos oksiduoja šarminiuose tirpaluose.

Geležies(III) tiocianatas $Fe(SCN)_3 \cdot 3H_2O$ iškrinta nuosėdomis, garinant neutralizuotą HSCN geležies(III) hidroksidu arba geležies(II) sulfatu veikiant $Ba(SCN)_2$. Tai higroskopiški, paramagnetiniai, raudoni arba žali metalo skonio kubiniai kristalai. Jie sudaro acido kompleksus su šarminių metalų ir amonio tiocianidais.

Geležies(III) sulfidas Fe_2S_3 gaunamas rūgštinėje terpėje veikiant geležies(III) druskas H_2S dujomis. Susidarant Fe_2S_3 kartu gaunamas ir FeS, nes vyksta intensyvi redukcija:

$$Fe_2Cl_6 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 6HCl.$$

Fe_2S_3 yra feromagnetinė pilkai juoda amorfinė medžiaga. Ją pašildžius gaunamas magnetinių savybių piritas, išdžiovintas virš P_4O_{10} tampa piroforinis. Žinomi Fe_2S_3 ir natrio bei kalio dvigubieji sulfidai, kurių bendra formulė $M^I_2S \cdot Fe_2S_3$ arba $M^I[FeS_2]$.

Geležies(III) sulfatas $Fe_2(SO_4)_3$ ($\Delta G^0_s = -2247$ kJ/mol) gaunamas kaitinant $FeSO_4$, oksiduojant jį stipriais oksidatoriais rūgštinėje terpėje, pavyzdžiui, vandenilio peroksidu, chloru, nitrato rūgštimi, kalio permanganatu arba kalio dichromatu, dehidratuojant 175 °C temperatūroje $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ir t. t.

Geležies(III) sulfatas yra labai higroskopiški, paramagnetiniai, gelsvai balti, 3,097 g/cm^3 tankio kristaliniai milteliai, kurie termiškai skyla 600÷770 °C temperatūroje. Tai dimorfinis baltų ortorombinių ir geltonų heksagoninių kristalų mišinys. Tirpdamas vandenyje sudaro nuo geltonos iki raudonai rudos spalvos tirpalus, nes dalinės hidrolizės metu sudaro bazinius sulfatus.

Jo kristalohidratai $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ turi 1, 3, 4, 6, 7, 9 10 ir 12 vandens molekulių. Gamtoje randamas kokimbito mineralas $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, kuris dehidratuojasi taip:

$$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O \xrightarrow{98\,^\circ C} Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{125\,^\circ C} Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O \xrightarrow{175\,^\circ C} Fe_2(SO_4)_3.$$

Geležies(III) sulfatas naudojamas kaip hidrometalurginis reagentas išgaunant varį iš rūdų, koaguliuojant nuotekų teršalus, kaip daugelio sintezės reakcijų katalizatorius.

Geležies(III) nitratas $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ susidaro veikiant metalinę geležį 1,29 $g \cdot cm^{-3}$ tankio nitrato rūgštimi, o po to gautą tirpalą išgarinant. Tuo metu gaunamos violetinės ortorombinės prizmės, gerai tirpstančios vandenyje.

Geležies(III) nitrato heksahidratas $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sudaro paramagnetinius, kubinius, 1,680 g/cm^3 tankio kristalus, kurie lydosi 47,2 °C, o verda 125,1 °C temperatūroje.

Geležies(VI) junginiai – feratai, turintys $[FeO_4]^{2-}$ anijonų. Jų bendra formulė $M^I_2[FeO_4]$. Feratai susidaro šarminėje terpėje oksiduojant geležies(III) junginius stipriais oksidatoriais.

Kalio feratas K_2FeO_4 yra izomorfiškas sulfatams, chromatams ir manganatams(VI). Tai raudonos spalvos junginys, gaunamas koncentruoto kalio šarmo tirpale chloru oksiduojant geležies(III) suspensiją, oksiduojant Fe_2O_3 kalio šarmo tirpale kalio nitratu arba kalio chloratu.

Natrio ir bario feratai yra raudonos arba violetinės spalvos, stiprūs oksidatoriai rūgštinėje terpėje, nesant reduktorių, skaidosi:

$$2FeO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 5H_2O + 3/2\ O_2.$$

Jie yra nepatvarūs ir neutraliame vandenyje:

$$4Na_2FeO_4 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8NaOH + 3O_2.$$

Ferato rūgštis ir jos anhidridas negauti, nes parūgštinti feratai skaidosi.

Geležies pentakarbonilas $Fe(CO)_5$ ($\Delta G^0_s = -695$ kJ/mol) gaunamas geležies miltelius šildant 150÷200 °C temperatūroje ir 200 atm slėgyje CO atmosferoje. Susidaro alyvos klampos 1,466 $g \cdot cm^{-3}$ tankio skystis, kuris –20 °C temperatūroje sudaro bespalvius monoklininius kristalus. Šis junginys skyla 200÷250 °C temperatūroje. Kambario temperatūroje veikiamas ultravioletinių spindulių jis dimerinasi ir susidaro $Fe_2(CO)_9$. Geležies pentakarbonilas degdamas sudaro smulkius Fe_2O_3 miltelius, eterio tirpale energingai sąveikauja su koncentruota sulfato rūgštimi:

$$Fe(CO)_5 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 5CO + H_2.$$

Su halogenais geležies pentakarbonilas sudaro nepatvarius $Fe(CO)_5X_2$ ir patvarius $Fe(CO)_4X_2$ junginius. Aduktus sudaro su daugeliu junginių.

2.1.3. KALCIS, Ca

Atominis skaičius 20; atominė masė 40,08; valentiniai elektronai $4s^2$; kiekis Žemės plutoje 4,66 % masės; jonizacijos potencialas 589,6 kJ/mol; neigiamasis elektringumas 1,0; jono spindulys 0,095 nm; tankis 1,550 $g \cdot cm^{-3}$; lydymosi temperatūra 839 °C.

Iš labai aktyvių metalų kalcis Žemės plutoje yra labiausiai paplitęs. Jis sudaro daug gamtinių mineralų: kreidą, klintis, marmurą $CaCO_3$, dolomitą $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, anhidritą $CaSO_4$, gipsą $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, volastonitą $CaSiO_3$, diopsidą $CaMg(SiO_3)_2$, anortitą $CaAl_2Si_2O_8$, fosforitą $Ca_3(PO_4)_2$, apatitą $Ca_5F(PO_4)_3$, perovskitą $CaTiO_3$, sfeną $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, povelitą $CaMoO_4$ ir t. t. Upių ir jūrų vandenyje esanti $Ca(HCO_3)_2$ druska suteikia jam karbonatinį (laikinąjį) kietumą. Kalcis yra pagrindinis kaulų elementas.

Technikoje kalcis gaunamas elektrolizuojant išlydytą kalcio chloridą. Elektrolizierio vonios dugnas vaidina katodo, o grafito strypas – anodo vaidmenį. Kalcis yra sidabro baltumo, blizgantis, labai chemiškai aktyvus metalas, sudarantis kubinę struktūrą. Kambario temperatūroje kalcis energingai reaguoja su oro deguonimi, azotu ir drėgme; paviršiuje susidaro oksido, nitrido ir hidroksido plėvelė neapsaugo jo nuo tolesnio poveikio. Todėl kalcis laikomas hermetiškuose induose. Šildomas kalcis sąveikauja su vandeniliu, halogenais, chalkogenais, fosforu, arsenu, anglimi; susidaro joninio tipo binariniai kalcio junginiai. Kalcio joninis potencialas yra artimas šarminių metalų joniniams potencialams ir jo savybės labai panašios į natrio ir kalio junginių savybes. Su Li, Mg, Cu, Zn, Cd, Al, Ag ir Hg metalais kalcis sudaro lydinius. Kalcis labai gimininggas halogenams ir naudojamas metaloterminiuose procesuose redukuojant sunkiųjų metalų (Sc, Y, La, Pb, Cr, U, lantanoidų) fluoridus arba chloridus. Skystas amoniakas su kalciu sudaro mėlynos spalvos tirpalą, o naudojant platinos katalizatorių, – amidą:

$$Ca + 2NH_3 \xrightarrow{Pt} Ca(NH_2)_2 + H_2.$$

Liepsną kalcio druskos nudažo raudona plytų spalva.

Junginiai. Junginiuose kalcis būna dvivalenčio katijono Ca^{2+} pavidalo. Kalcio joninis potencialas J = Z/R = 2:0,095 = 21,05 rodo, kad jis turi palyginti stiprių bazinių savybių. Sočiojo kalcio hidroksido tirpalo pH = 12,6. Kalcio karbonatas, sulfatas, fosfatas, oksalatas, silikatai, fluoridas beveik netirpsta vandenyje. Vandenyje gerai tirpsta kalcio chloridas, bromidas, jodidas, nitratas, acetatas. Šios druskos iš vandeninių tirpalų išsikristalizuoja su kristalohidratiniu vandeniu. Kalcis nesudaro kompleksinių jonų ir bazinių druskų, nes jo yra mažas joninis potencialas (teigiamo krūvio tankis jono paviršiuje) ir stiprios bazinės savybės.

Hidridas CaH_2 gaunamas kaitinant kalcį vandenilio (400 °C) arba metano (800 °C) atmosferoje:

$$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2 \qquad \Delta G^0 = -136 \text{ kJ/mol},$$

$$5Ca + 2CH_4 \rightarrow 4CaH_2 + CaC_2.$$

Kalcio druskinis hidridas yra balti kubiniai kristalai. Vandenyje jie hidrolizuojasi:

$$CaH_2 + 2HOH \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Šiuo reakcijų ciklu pasinaudojama akumuliuojant vandenilio dujas, jas paverčiant hidridu; po jo hidrolizės vėl gaunamas dujinis vandenilis. Kalcio druskinis hidridas dega, sudarydamas kalcio oksidą ir vandenį arba kalcio hidroksidą. Kaitinamas 670 °C temperatūroje kalcio hidridas termiškai skyla. Su kalcio hidridu kaitinami daugelio metalų oksidai (TiO_2, GeO_2, V_2O_3, CeO_2, Nb_2O_5 ir kt.) redukuojasi iki metalo. Kalcio hidridas naudojamas metalų oksidams redukuoti, dujiniam vandeniliui gauti. Kalcio hidridas su boranais sudaro kompleksinius hidridus:

$$CaH_2 + B_2H_6 \rightarrow Ca[BH_4]_2.$$

Kalcio fluoridas CaF_2 gamtoje randamas mineralo fluorito pavidalu. Jis įeina į fluoro apatito $Ca_5F(PO_4)_3$ sudėtį. Sintetinant kalcio fluoridą (ΔG^0 = –1176 kJ/mol), kalcio oksidas arba hidroksidas veikiami vandenilio fluorido HF rūgštimi. Kalcio fluoridas sudaro kubinius kristalus, kurie lydosi 1350 °C temperatūroje. Jis vandenyje netirpsta, kaitinamas švyti raudona šviesa (liuminescencija), naudojamas optinio stiklo gamybai. Kalcio fluoridas apšvitintas fluorescuoja, yra laidus ultravioletiniai spinduliuotei.

Kalcio chloridas $CaCl_2$ (ΔG_s^0 = –749 kJ/mol) sudaro bespalvius, higroskopiškus, kubinius kristalus (tankis 2,115 $g \cdot cm^{-3}$, lydymosi temperatūra 782 °C). Jis gerai tirpsta vandenyje. Kalcio chlorido ir ledo mišinys 1,5:1 yra krioskopinis – jo užšalimo temperatūra –54 °C. Bevandeniu kalcio chloridu džiovinamos dujos, benzenas, eteris. Laboratorijoje jo dedama į eksikatorius, kuriuose sausinamos drėgnos medžiagos. Juo impregnuota tekstilė sunkiai dega.

Kalcio chlorido kristalohidratas $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (ΔG_s^0 = –2213 kJ/mol) gaunamas kalcio oksidą, kalcio hidroksidą arba kalcio karbonatą veikiant druskos rūgštimi. Daug kalcio chlorido susidaro kaip šalutinio produkto, gaunant sodą Solvė metodu. Tai bespalviai, kartaus skonio, higroskopiniai kristalai, kurie lydosi savame vandenyje 30 °C temperatūroje. Jūrų vandenyje jis būna chlorokalcito $CaCl_2 \cdot nH_2O$ arba tachidrito $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ pavidalo. Kalcio chlorido heksahidratas dehidratuojasi 270 °C temperatūroje.

Chlorkalkės $Ca(OCl)Cl$ gaunamos disproporcionuojant chloro dujoms (0 °C) gesintose kalkėse:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O.$$

Tai balta, kristalinė, būdingo kvapo medžiaga, turinti balinamųjų ir oksiduojamųjų savybių:

$$2Ca(OCl)Cl + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbO_2 + (CH_3COO)_2Ca + CaCl_2 + Cl_2.$$

Chlorkalkėmis balinamos tekstilės medžiagos, celiuliozė, popierius, jomis dezinfekuojamos medžiagos. Rūgštys ir oro CO_2 chlorkalkes skaido:

$$Ca(OCl)Cl + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + Cl_2,$$

$$Ca(OCl)Cl + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + Cl_2 + H_2O.$$

Oksidas CaO ($\Delta G_s^0 = -604$ kJ/mol) ir hidroksidas $Ca(OH)_2$ ($\Delta G_s^0 = -897$ kJ/mol). Kalcio oksidas – negesintos kalkės – gaunamas 850 °C temperatūroje kaitinant klintis:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2, \qquad \Delta G_r^0 = +130 \text{ kJ/mol}.$$

Kalcio oksidas, gautas žemesnėje kaip 1000 °C temperatūroje, turi amorfinę (tankis 3,160 $g \cdot cm^{-3}$, lydymosi temperatūra. 2580 °C) struktūrą, o aukštesnėje kaip 1000 °C temperatūroje jis sudaro kubinius (tankis 3,370 $g \cdot cm^{-3}$) kristalus. Kalcio oksidas energingai sąveikauja su vandeniu (gesinasi) ir sudaro kalcio hidroksidą – gesintas kalkes:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2, \quad \Delta G_r^0 = -56 \text{ kJ/mol}.$$

Su rūgštimis, rūgštiniais ir amfoteriniais oksidais kalcio oksidas sudaro druskas:

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3,$$

$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaAl_2O_4.$$

Kalcio oksidas naudojamas gaminant silikatines plytas, statybinius skiedinius, pucolaninius betonus, cukrų, kaučiuką, stiklą, kalcio karbidą ir t. t. Organinėje chemijoje kalcio oksidu džiovinami drėgni junginiai, juo adsorbuojami dažai.

Kalcio peroksidas $CaO_2 \cdot 8H_2O$ gaunamas veikiant kalcio chloridą vandenilio peroksidu amoniakiniame tirpale:

$$CaCl_2 + H_2O_2 + 2NH_3 + 8H_2O \rightarrow CaO_2 \cdot 8H_2O + 2NH_4Cl.$$

Gautas kalcio peroksidas dehidratuojamas 100÷130 °C temperatūroje. Kalcio peroksido oktahidratas – balti, blizgantys kristalai (tankis 1,670 g/cm^3), kurie ore karbonatizuojasi:

$$CaO_2 \cdot 8H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + \tfrac{1}{2} O_2 + 8H_2O.$$

Bevandenis kalcio peroksidas CaO_2 ($\Delta G_r^0 = -598$ kJ/mol) yra balti, subkristaliniai milteliai, kurie silpnai tirpsta vandenyje, yra termiškai nepatvarūs ir naudojami H_2O_2 gauti, vandeniui sterilizuoti ir kaip medienos antiseptikas.

Kalcio hidroksidas $Ca(OH)_2$ ($\Delta G_s^0 = -897$ kJ/mol) yra pigiausias šarmas. Bevandenis $Ca(OH)_2$ sudaro trigoninius arba rombinius kristalus (tankis 2,340 g·cm^{-3}), kurie dehidratuojasi 510 °C temperatūroje. Technikoje jis dažnai naudojamas vietoj kalcio oksido. Jo vandeninis tirpalas vadinamas kalkių pienu, kuriame sudaro $Ca(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ arba $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ sudėties hidratus. Prisotinto tirpalo pH = 12,6. Neigiama jo savybė – nedidelis tirpumas (165 mg $Ca(OH)_2$/100 g vandens 20 °C) ir palyginti intensyvi karbonizacija oro anglies dioksidu:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad \Delta G_r^0 = -74{,}4 \text{ kJ/mol}.$$

Kylant temperatūrai kalcio hidroksido tirpumas vandenyje mažėja. Pavyzdžiui, 20 °C temperatūroje 100 g vandens ištirpsta 165 mg kalcio hidroksido, o 100 °C temperatūroje – tik 97 mg.

Kalcio hidroksido ir $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mišinys vadinamas Bordo mišiniu ir naudojamas sodų kenkėjams naikinti. Gesintos kalkės dar naudojamos odoms rauginti, chlorkalkėms gaminti.

Kalcio sulfidas CaS ($\Delta G_s^0 = -477$ kJ/mol) gaunamas anglimi arba CO redukuojant (800 °C anhidritą $CaSO_4$:

$$CaSO_4 + 4CO \rightarrow CaS + 4CO_2.$$

Drėgname ore kalcio sulfidas oksiduojasi iki tiosulfato CaS_2O_3. Gaminant Lablano metodu sodą, natrio sulfidą kaitinant su klintimis, susidaro kalcio sulfidas:

$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow CaS + Na_2CO_3.$$

Reakcijos šalutinis produktas CaS, ilgesnį laiką laikomas ore, oksiduojasi:

$$2CaS + 2O_2 + H_2O \rightarrow CaS_2O_3 + Ca(OH)_2,$$

arba hidrolizuojasi ir sudaro $Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$ kristalus, kurie ore karbonizuojasi:

$$Ca(HS)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2S.$$

Kalcio karbidas CaC_2 ($\Delta G_s^0 = -67$ kJ/mol) gaunamas kaitinant CaO ir C (1800÷2200 °C) arba kalcio cianamido CaNCN ir C (1500÷1800 °C) mišinius:

$$CaO + C \rightarrow CaC_2 + CO,$$

$$Ca{=}N\text{-}CN + C \rightarrow CaC_2 + N_2.$$

Grynas acetilenidinis kalcio karbidas yra bespalviai kubiniai kristalai (tankis 2,155 $g \cdot cm^{-3}$, lydymosi temperatūra 2300 °C). Vandenyje jis išskiria acetileną:

$$CaC_2 + 2HOH \rightarrow Ca(OH)_2 + H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H.$$

Didžiausia kalcio karbido dalis sunaudojama acetilenui gauti, o mažesnė dalis – PbO, MgO, NiO, CuO redukuoti iki metalo.

Kalcio karbonatas $CaCO_3$ ($\Delta G_s^0 = -1128$ kJ/mol) gamtoje būna klinčių, kreidos arba marmuro pavidalo. Izomorfinis $CaCO_3$ ir $MgCO_3$ junginys vadinamas dolomitu. Kalcio karbonatas sudaro patvarią trigoninę kalcito ir nepatvarią rombinę aragonito modifikacijas. Iš vandeninių tirpalų jis išsikristalizuoja heksagonine vaterito atmaina, kuri greitai persigrupuoja į kalcitą. Kalcitas sudaro Islandijos špato, marmuro, klinčių ir kreidos mineralus. Dideli palyginti gryno kalcito klodai yra Akmenės ir Vegerių telkiniuose. Grynos klintys yra baltos (priemaišos gali nudažyti) spalvos nuosėdinės kilmės uoliena.

Klintys naudojamos portlandcemenčio ir kalcio oksido gamybai. Jų terminės disociacijos temperatūra ~ 850 °C. Kaitinant 1450 °C temperatūroje klinčių ir molio mišinį miltelių arba šlamo pavidalu, gaunamas portlandcemenčio klinkeris, kurį sumalus su gipso ir hidrauliniais priedais, gaunamas portlandcementis.

Dideliame slėgyje klintys sudaro marmurą, kuris naudojamas statybinių elementų, skulptūrų gamybai ir elektrotechnikoje kaip izoliatorius. Organinės kilmės kalcio karbonatas – kreida naudojama kaip baltos spalvos pigmentas ir užpildas, gaminant popierių ir gumą.

Sodos tirpale kalcio karbonatas sudaro dvigubąjį $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3$ karbonatą, o potašo tirpale – $CaCO_3 \cdot K_2CO_3$ karbonatą. Tai heksagoninės struktūros junginiai, kurie lydosi 815 °C temperatūroje.

Veikiamas drėgmės ir oro angliarūgštės kalcio karbonatas sudaro kalcio vandenilio karbonatą $Ca(HCO_3)_2$ ($\Delta G_s^0 = -2152$ kJ/mol). 20 °C temperatūroje šimte gramų vandens ištirpsta 166 mg $Ca(HCO_3)_2$. Jis vandeniui suteikia karbonatinį (laikiną) kietumą, kurį galima pašalinti vandenį virinant arba dedant gesintų kalkių priedą:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O,$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

Vandenyje ištirpusios kitos kalcio ir magnio druskos suteikia jam pastovų kietumą, kurį šalinant dedama sodos, natrio fosfato, natrio borato priedų:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4,$$

$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaCl,$$

$$CaCl_2 + Na_2B_4O_7 \rightarrow CaB_4O_7 + 2NaCl,$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4.$$

Pramonėje vanduo minkštinamas katijonitais, kurie iš vandens sujungia Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonus ir atpalaiduoja Na^+ jonus, ir anijonitais, kurių rūgštys neutralizuoja vandens HO^- jonus. Kartais kaip katijonitai naudojami sintetiniai aliumosilikatai – permutitai $Na_2[Al_2Si_2O_6]\cdot nH_2O$, kurie trumpai žymimi Na_2R. Pro katijonitus ir anijonitus praleistas vanduo suminkštėja:

$$\text{katijonitinis valymas } Na_2R + CaCl_2 \rightarrow CaR + 2NaCl,$$

$$\text{anijonitinis valymas } ROH + HCl \rightarrow RCl + H_2O.$$

Kalcio sulfatas $CaSO_4$ ($\Delta G_s^0 = -1322$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 1450 °C) gamtoje randamas kaip mineralas anhidritas. Kalcio sulfatas įeina į mineralų glauberito $Na_2SO_4\cdot CaSO_4$ ir poligalito $K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 2CaSO_4\cdot 2H_2O$ sudėtį. Kalcio sulfato kristalinis hidratas yra gipsas $CaSO_4\cdot 2H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -1797$ kJ/mol). Iš dalies dehidratavus gipsą, susidaro pushidratis (hemihidratas) $2CaSO_4\cdot H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -2923$ kJ/mol), dar vadinamas statybiniu arba medicininiu gipsu. Kartais pushidratis gipsas randamas basanito mineralo pavidalu.

Šildomas gipsas vandenį praranda stadijomis:

$$\underset{\text{gipsas}}{CaSO_4\cdot 2H_2O} \xrightarrow{128\,^\circ C} \underset{\text{hemihidratas}}{CaSO_4\cdot 0{,}5H_2O} \xrightarrow{163\,^\circ C} \underset{\text{anhidritas}}{CaSO_4} \xrightarrow{700\,^\circ C}$$

$$\underset{\text{estrichgipsas}}{CaO + CaSO_4} \xrightarrow{900\,^\circ C} \underset{\text{oksidas}}{CaO}$$

128÷163 °C temperatūroje susidaro monokliniai smulkūs statybinio arba stambiagrūdžio medicininio hemihidrato $CaSO_4\cdot 0{,}5H_2O$ kristalai. Vandeniu užmaišytas statybinis gipsas per 7÷10 minučių vėl tampa dihidratu ir sukietėja. Sočiųjų vandens garų aplinkoje (autoklavuose) gipsas sudaro stambiagrūdį medicininį pushidratį, sukietėjantį per 25÷30 minučių. Iš gipso pagamintose

formose liejami porceliano dirbiniai, gaminamos architektūrinės detalės, sausas tinkas. Gipsas naudojamas popieriaus pramonėje, o medicininis gipsas – medicinoje.

163÷200 °C temperatūroje gipsas visiškai dehidratuojasi ir sudaro rombinius arba monoklinius anhidrito kristalus, kurių tankis 2,960 g/cm^3. Vandenyje jie silpnai ir lėtai tirpdami hidratuojasi. Kaitinant anhidrito ir anglies mišinį, susidaro kalcio sulfidas, o kaitinant > 1000 °C temperatūroje anhidrito, anglies ir molio mišinį, gaunamas portlandcementis.

Kalcio nitratas $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -1701$ kJ/mol) gamtoje randamas Norvegijos salietros pavidalu. Jis sintetinamas veikiant nitrato rūgštimi kalcio oksidą, hidroksidą arba karbonatą. Vandeniniuose tirpaluose jis sudaro kristalohidratus:

$$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{45\,^\circ C} Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \xrightarrow{51\,^\circ C} Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{55\,^\circ C} Ca(NO_3)_2.$$

Bevandenis kalcio nitratas sudaro kubinius 2,360 g/cm^3 tankio kristalus, kurie lydosi 561 °C temperatūroje.

Kalcio fosfatas $Ca_3(PO_4)_2$ ($\Delta G_s^0 = -3870$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo fosforito pavidalu. Tai balta amorfinė arba kristalinė medžiaga (tankis 3,140 g/cm^3), kuri lydosi 1670 °C temperatūroje. Ji sintetinama lydant CaO ir H_3PO_4 arba P_4O_{10} mišinį. Vandenyje jis sudaro hemihidratą $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 0{,}5H_2O$. Bevandenio tretinio kalcio fosfato ir jo hemihidrato tirpumas vandenyje siekia 0,4 mg/l. Jie reaguoja su stipriomis mineralinėmis rūgštimis ir išskiria fosfato rūgštį. Kalcio fosfato hemihidratas šildomas lengvai dehidratuojasi.

Trivandenilė ortofosfato rūgštis sudaro trijų eilių druskas. Fosfato rūgšties pirmosios stadijos neutralizacijos produktas yra triklininiai pirminio kalcio fosfato, arba superfosfato, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ kristalai ($\Delta G_s^0 = -3059$ kJ/mol). Pirminis kalcio fosfatas susidaro fosforitui $Ca_3(PO_4)_2$ arba apatitui $Ca_5F(PO_4)_3$ sąveikaujant su sulfato rūgšties vandeniniu tirpalu:

$$2Ca_5F(PO_4)_2 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HF.$$

Iš vandeninių tirpalų pirminis kalcio fosfatas išsikristalizuoja triklininių kristalų pavidalu (tankis 2,220 g/cm^3) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; jo tirpumas 25 °C temperatūroje siekia 14,5 g/100 g vandens. Druska dehidratuojasi 110 °C temperatūroje ir sudaro bevandenio $Ca(H_2PO_4)_2$ triklininius kristalus, o esant 200 °C, sudaro pirofosfatą $Ca_2P_2O_7$.

Superfosfatas $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ naudojamas kaip trąša.

Fosfato rūgšties antrosios neutralizacijos stadijos produktas yra monokliniai 2,317 g/cm^3 tankio $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ kristalai ($\Delta G_s^0 = -2154$ kJ/mol). Jų tirpumas vandenyje siekia 70,6 mg/l. Jis gaunamas neutralizuojant fosfato rūgštį kalkėmis. Susidaręs antrinis kalcio fosfatas disproporcionuoja vandenyje į hidroksilapatitą $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ ir pirminį kalcio fosfatą:

$$7CaHPO_4 + H_2O \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 2Ca(H_2PO_4)_2.$$

Antrinis kalcio fosfato dihidratas $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ dehidratuojasi 100 °C temperatūroje ir sudaro baltos spalvos triklininius kristalus. Esant 105 °C, jis virsta pirofosfatu.

2.1.4. NATRIS, Na

Atominis skaičius 11; atominė masė 22,99; valentiniai elektronai $3s^1$; sudaro 2,27 % Žemės plutos masės; jonizacijos potencialas 495,7 kJ/mol; jono spindulys 0,097 nm; neigiamasis elektringumas 0,93; tankis 0,968 g/cm^3; lydymosi temperatūra 97,8 °C.

Iš šarminių metalų labiausiai yra paplitęs natris. Iš metalų natris pagal paplitimą užima penktą vietą (Al, Fe, Ca, Mg ir Na). Natrio ir kalio hidroksidai nuo seno vadinami šarmais. Natris, būdamas periodinės elementų sistemos trečiojo periodo pirmasis elementas, turi $3s^1$ valentinį elektroną ir sudaro joną, turintį pastovų teigiamą oksidacijos laipsnį Na^+. Natris yra chemiškai labai aktyvus, jo standartinis elektrodo potencialas $E^0 = -2{,}71$ V. Dėl mažo joninio potencialo (J = 10,3 nm^{-1}) natris turi silpną poliarizuojamąjį poveikį. Natris yra stiprus reduktorius ir metalotermijoje naudojamas sunkiųjų metalų (Sc, Ti, Zr, Hf, lantanoidų) halogenidams redukuoti iki metalo.

Natris ir kalis buvo žinomi jau gilioje senovėje. Iš išlydyto natrio hidroksido natrio metalą elektrolize išgavo H. Deivis (1807 m.). Jam pavadinimą davė R. Berselijus (arab *natron*– šarmas).

Plačiai paplitę natrio gamtiniai junginiai: halitas NaCl, silvinitas $NaCl \cdot KCl$, mirabilitas $Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$, Glauberio druska $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, albitas $NaAlSi_3O_8$, boraksas $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, kernitas $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. Daug natrio chlorido yra vandenynų ir jūrų vandenyje.

Šiuo metu pramoniniu būdu natris gaunamas elektrolizuojant eutektinį 40 % NaCl ir 60 % $CaCl_2$ lydalą, kuris lydosi 500 °C temperatūroje. Ant plieninio katodo išsiskyręs kalcis greitai kietėja ir krinta atgal į lydalą. Natris gryninamas termine distiliacija.

Natris yra minkštas (brėžiamas nagu), lengvas, lengvalydis, sidabro baltumo, erdvėje centruotos kubinės gardelės, labai chemiškai aktyvus metalas. Ore, intensyviai sąveikaudamas su oro drėgme, sudaro hidroksidą, o su oro deguonimi, – peroksidą Na_2O_2. Todėl laikomas žibale arba vakuume. Natris

reaguoja su halogenais labai intensyviai ir gali sprogti. Su vandeniliu natris sudaro druskinį hidridą NaH, turintį H^- anijoną. Iš vandens ir rūgščių natris išstumia vandenilį ir sudaro atitinkamai hidroksidą arba druskas. Skystame amoniake natris sudaro mėlynos spalvos laidų elektrai ir turintį magnetinių savybių tirpalą. Toks tirpalas yra nepatvarus, nes susidaro amidas:

$$Na + NH_3 \rightarrow NaNH_2 + \tfrac{1}{2} H_2.$$

Natris plačiai naudojamas pramonėje. Apie 60 % išgaunamo natrio sunaudojama benzino antidetonatoriams gauti, apie 20÷30 % natrio sunaudojama metalotermijoje, titanui, cirkoniui, niobiui, tantalui ir kitiems sunkiesiems metalams išgauti iš halogenidų arba kompleksinių halogenidų, apie 10 % natrio sunaudojama NaH, Na_2O_2 ir kitiems junginiams gauti.

Junginiai. Natris sudaro Na^+ katijoną, sąveikaujantį su įvairiais anijonais ir sudarantį binarinius, okso-, kompleksinius ir polimerinius junginius. Binariniuose junginiuose natris sudaro joninius ryšius, junginių kristaluose ryškiai išsiskiriant katijonui ir anijonams. Junginių sudėtingumą sąlygoja anijono sudėtingumas. Natrio katijonas būna bevandenis Na^+ arba hidratuotas Na^+_{aq}.

Hidridas NaH ($\Delta G^0_s = 38$ kJ/mol, skyla 400 °C) yra baltos spalvos kubiniai (NaCl tipo) kristalai, gaunami kaitinant natrį vandenilio atmosferoje. Natrio hidridas energingai reaguoja su vandeniu, sudarydamas natrio šarmą ir vandenilį:

$$NaH + HOH \rightarrow NaOH + H_2.$$

Natrio hidridas yra stiprus reduktorius:

$$TiCl_4 + 4NaH \rightarrow Ti + 4NaCl + 2H_2,$$

$$Fe_3O_4 + 4NaH \rightarrow 3Fe + 4NaOH.$$

Kai sąveikaujančio metalo halogenido sudaromas hidridas yra nepatvarus, natrio hidridas tokius halogenidus redukuoja iki metalo, o kai elementas sudaro patvarų hidridą, susidaro laisvas arba kompleksinis elemento hidridas:

$$6NaH + 2BF_3 \rightarrow B_2H_6 + 6NaF,$$

$$4NaH + BF_3 \rightarrow Na[BH_4] + 3NaF.$$

Natrio halogenidai NaX yra bespalvės, sunkialydės kristalinės medžiagos. Jie gaunami sąveikaujant natrio šarmui arba sodai su vandenilio halogenidų rūgštimis. Didėjant halogenų eilės numeriui, mažėja jų natrio halogenidų lydymosi ir virimo temperatūra.

Natrio fluoridas NaF (ΔG_s^0 = –547 kJ/mol, lydymosi temperatūra 997 °C) naudojamas sintetinant kriolitą $Na_3[AlF_6]$.

Natrio chloridas (ΔG_s^0 = –384 kJ/mol, lydymosi temperatūra 800 °C) yra viena svarbiausių chemijos pramonės medžiagų. Iš jo gaunamas natrio šarmas (N. Lablanas, 1787 m.), soda (Solvė metodas) ir kiti natrio junginiai. Dideli kiekiai natrio chlorido sunaudojami konservuojant maistą, regeneruojant katijonitus ir t. t.

Natrio oksidas ir peroksidas. Natris, sąveikaudamas su oro deguonimi arba deguonies dujomis, sudaro šviesiai geltoną natrio peroksidą Na_2O_2 (ΔG_s^0 = –447 kJ/mol, lydymosi temperatūra 596 °C). Termiškai natrio peroksidas patvarus iki 675 °C . Natrio peroksidas naudojamas anglies oksidams šalinti iš uždarų patalpų oro:

$$Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3,$$

$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + ½O_2.$$

Natrio peroksidą veikiant rūgštimis, gaunamas vandenilio peroksidas H_2O_2. Natrio peroksidas yra stiprus oksidatorius. Kontaktuodamas su aliuminio milteliais arba medžio anglimi, natrio peroksidas sprogsta, uždega daugelį organinių junginių. Natrio peroksidu balinami audiniai, popierius, medienos masė.

Metaliniu natriu redukuojant natrio peroksidą, gaunamas baltos spalvos natrio oksidas Na_2O (ΔG_s^0 = –379 kJ/mol, lydymosi temperatūra 1132 °C). Natrio oksidą geriausia gauti metaliniu natriu redukuojant natrio nitritą:

$$NaNO_2 + 3Na \rightarrow 2Na_2O + ½N_2.$$

Natrio oksidas yra labai higroskopiškas, adsorbuodamas oro drėgmę tyžta, oro deguonis oksiduoja jį iki peroksido. Chemijoje ir buityje natrio oksidas nėra plačiai taikomas.

Kaustinė soda NaOH (ΔG_s^0 = –379 kJ/mol, lydymosi temperatūra 321 °C) yra vienas stipriausių šarmų. Jis susidaro metaliniam natriui, natrio oksidui sąveikaujant su vandeniu. Metalinis natris, sąveikaudamas su vandeniu, šnypščia. Dažniausiai natrio šarmas gaunamas elektrolizuojant NaCl vandeninį tirpalą. Natrio šarmas susidaro katodo srityje. Natrio hidroksidas yra bespalvė, kristalinė medžiaga. Iš oro energingai adsorbuoja CO_2 dujas:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Kietas šarmas ir koncentruoti jo tirpalai ardo gyvus audinius. Kietas natrio šarmas lydosi neskildamas, o aukštesnėje kaip 1000 °C temperatūroje sublimuoja ir skyla. Vandenyje natrio šarmas sudaro $NaOH \cdot 1 \div 7\ H_2O$ hidratą.

Natrio šarmas su amfoteriniais aliuminio, cinko, švino(II) ir kitų amfoterinių metalų hidroksidais sudaro kompleksinius hidroksojunginius – aliuminatus, cinkatus, pliumbitus ir t. t.

Beveik pusė natrio šarmo sunaudojama rūgštims neutralizuoti, gaminant natrio hipochloritą, fosfatus, sulfidą, ir organinių junginių sintezei.

Natrio sulfidas Na_2S (ΔG_s^0 = –355 kJ/mol., lydymosi temperatūra 1180 °C) gaunamas šildant natrį sieros garuose. Natrio sulfidas dar gaunamas kaitinant natrio sulfatą su anglimi arba CO dujų atmosferoje:

$$Na_2SO_4 + 4CO \rightarrow Na_2S + 4CO_2.$$

Esant sieros garų pertekliui susidaro polisulfidai iki Na_2S_5. Natrio šarmą neutralizuojant vandenilio sulfidu, susidaro Na_2S ir NaHS sulfidai. Iš vandeninių tirpalų išsikristalizuoja $Na_2S \cdot 9H_2O$ kristalohidratas, kuris su amfoterinių metalų ir nemetalų sulfidais sudaro tiodruskas:

$$Na_2S + CS_2 \rightarrow Na_2CS_3,$$

$$3Na_2S + Sb_2S_5 \rightarrow 2Na_3[SbS_4].$$

Kalcinuotoji soda Na_2CO_3 (ΔG_s^0 = –1048 kJ/mol, lydymosi temperatūra 854 °C) gaunama 100÷105 °C temperatūroje dehidratuojant kristalinę sodą $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, kuri gaminama Solvė metodu. Vandeninį natrio chlorido ir amoniako tirpalą sotinant anglies(IV) oksidu, pradžioje susidaro amonio vandenilio karbonatas NH_4HCO_3, o šiam sąveikaujant su NaCl susidaro nelabai tirpus (9,0 g $NaHCO_3$/100 g vandens) $NaHCO_3$:

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Termiškai skaidant natrio vandenilio karbonatą

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

išskirtas CO_2 grąžinamas atgal į gamybą, o jo trūkstama dalis papildoma termiškai skaidant klintis. Iš klinčių gautas kalcio oksidas gesinamas ir sunaudojamas amonio chloridui regeneruoti iki amoniako:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O.$$

Regeneruotas amoniakas grąžinamas atgal į gamybą. Todėl sodos gamybos Solvė metodu atlieka yra tik $CaCl_2$.

Daugelyje gamybos sričių natrio šarmą tikslinga pakeisti mažiau higroskopiška soda. Apie pusė pagaminamos sodos sunaudojama stiklo gamybai. Natrio karbonatu stengiamasi sumažinti SO_2 kiekį išmetamosiose dujose. Susmulkinta soda išpurškiama kartu su kuru. Soda, sąveikaudama su SO_2, sudaro Na_2SO_3, kurį sulaiko filtrai.

Natrio sulfatas gamtoje randamas Glauberio druskos $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ arba mirabilito $Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ mineralų pavidalu. Dideli natrio sulfato kiekiai susidaro gaminant vandenilio chloridą:

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{<700\,^\circ C} HCl + NaHSO_4,$$

$$2NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{>700\,^\circ C} 2HCl + Na_2SO_4.$$

Natrio sulfatas (ΔG_s^0 = –1270 kJ/mol, lydymosi temperatūra 884 °C) naudojamas popieriaus pramonėje, stiklo gamyboje kartu su soda, gaminant plovimo priemones. Glauberio druskos $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ monoklininių kristalų susidarymo energija ΔG_s^0 = –3647 kJ/mol; lydosi savo kristalohidratiniame vandenyje 32,4 °C temperatūroje ir iš dalies skyla.

Natrio nitratas $NaNO_3$ (ΔG_s^0 = –368 kJ/mol, lydymosi temperatūra 306,5 °C, skilimo temperatūra 380 °C) gamtoje randamas Čilės salietros mineralo pavidalu. Gaunamas sintezės reakcija:

$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Termiškai 380÷500 °C temperatūroje apdorojamas natrio nitratas išskiria deguonį ir virsta natrio nitritu $NaNO_2$; 800 °C temperatūroje natrio nitratas skyla į oksidą:

$$2NaNO_3 \rightarrow Na_2O + \tfrac{5}{2} O_2 + N_2.$$

Natrio nitratas yra stiprus oksidatorius šarminėje terpėje.

Natrio nitritas $NaNO_2$ (ΔG_s^0 = –285 °C, lyd. temperatūra 284 °C, skilimo temperatūra 320 °C) pramoniniu būdu gaunamas į sodos tirpalą leidžiant azoto oksidus:

$$Na_2CO_3 + NO + NO_2 \rightarrow 2NaNO_2 + CO_2.$$

Natrio nitritas yra baltos spalvos, kristalinė, higroskopiška, vandenyje gerai tirpstanti medžiaga. Kaitinamas be oro sausas natrio nitritas disproporcionuoja:

$$5NaNO_2 \rightarrow 3NaNO_3 + Na_2O + N_2.$$

Natrio nitritai naudojami organinėje sintezėje gaminant azodažus ir kitus organinius junginius, taip pat kaip korozijos procesų inhibitorius.

Pastaruoju metu nustatyta, kad natris, sujungtas su dideliu anijonu (J^-, NO_3^-, ClO_4^- ir t. t.) gali sudaryti patvarius kompleksinius aduktus, pavyzdžiui, $NaJ \cdot 5Ph_3PO$.

Natrio druskos vandenyje gerai tirpsta. Vandenyje beveik netirpsta natrio heksahidrokso antimonatas(V) $Na[Sb(OH)_6]$, natrio-cinko-uranilio acetatas $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$.

2.1.5. KALIS, K

Atominis skaičius 19; atominė masė 39,098; valentiniai elektronai $4s^1$; kiekis Žemės plutoje – 1,84 % masės; jonizacijos potencialas 418,6 kJ/mol; neigiamasis elektringumas 0,82; jono spindulys 0,133 nm; tankis 0,856 g/cm^3; lydymosi temperatūra 63,2 °C.

Kalio pavadinimas susijęs su arabų kalbos žodžiu „*al-kali*“ – šarminės medžiagos.

Pagal paplitimą gamtoje tarp metalų kalis yra šeštas (Al, Fe, Ca, Mg, Na, K) metalas. Jis sudaro daugybę gamtinių junginių: silviną KCl, silvinitą $KCl \cdot NaCl$, karnalitą $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, kainitą $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, ortoklazą $KAlSi_3O_8$, muskovitą $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ ir t. t. Jūrų vandenyje yra apie 0,06 % KCl.

Pramonėje kalis gaunamas 800 °C temperatūroje išlydytą kalio chloridą redukuojant metaliniu natriu. Nusistovi pusiausvyra:

$$Na_{(d)} + K^+_{(sk)} \rightleftarrows Na^+_{(sk)} + K_{(d)}.$$

Susidaręs lakesnis kalis nudistiliuojamas. Kalis yra blizgantis, baltos spalvos, lengvas, lengvalydis, minkštas ir chemiškai labai aktyvus metalas: jis energingai sąveikauja su oro drėgme, oro deguonimi, todėl laikomas hermetiškuose induose arba žibale. Kaliui būdinga maža sublimacijos, garavimo ir disociacijos šiluma. Kalis yra geras šilumos ir elektros laidininkas, labai energingai sąveikauja su vandeniu ir gali uždegti išsiskyrusį vandenilį ir sprogti. Kalis yra radioaktyvus metalas. Jo radioaktyvių izotopų pusiauskilimo periodas labai ilgas. Kalis liepsną nudažo violetine spalva ir pagal liepsnos fotometriją ir atominę absorbcinę spektroskopiją galima nustatyti, ar medžiagose yra kalio junginių.

Kalis yra būtina augalų trąša. Jo junginiai svarbūs ir gyviesiems organizmams, reguliuoja širdies veiklą.

Koncentruotas kalio amoniakinis tirpalas (464 g kalio/1 kg NH_3) yra mėlynos spalvos, stiprus, selektyvus reduktorius, kol susidaro amidas:

$$K + NH_3 \rightarrow KNH_2 + \tfrac{1}{2} H_2.$$

Tirpalas, kuriame nėra sunkiųjų metalų katijonų, gali išsilaikyti nepakitęs keletą parų. Tokie kalio amoniakiniai tirpalai sunkiųjų metalų kompleksus amoniakiniuose tirpaluose žemoje temperatūroje gali redukuoti iki mažo metalo oksidacijos laipsnio junginių:

$$K_2[Ni(CN)_4] + 2K \xrightarrow{-33\,^{\circ}C} K_4[Ni^0(CN)_4].$$

Daug kalio sunaudojama gaminti superoksidui KO_2, kuris povandeniniuose ir kosminiuose laivuose naudojamas deguoniui regeneruoti:

$$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2,$$

$$4KO_2 + 4CO_2 + 2H_2O \rightarrow 4KHCO_3 + 3O_2.$$

Hidridas KH ($\Delta G_s^0 = -34$ kJ/mol, skilimo temperatūra 20 °C) gaunamas reaguojant metaliniam kaliui su vandenilio dujomis.

Tai labai nepatvarus junginys, jis greitai suskyla.

Kalio halogenidai KX savo savybėmis panašūs į natrio halogenidus.

Kalio fluoridas KF ($\Delta G_s^0 = -539$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 857 °C) gaunamas potašą veikiant vandenilio fluorido rūgštimi:

$$K_2CO_3 + 2HF \rightarrow 2KF + CO_2 + H_2O.$$

Tai baltos spalvos, kieta, kubinės gardelės, tirpi vandenyje medžiaga, kuri dėl hidrolizės sudaro bazinių savybių vandeninį tirpalą.

Kalio chloridas ($\Delta G_s^0 = -409$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 776 °C) gamtoje randamas mineralo silvino pavidalu, įeina į mineralų silvinito $KCl{\cdot}NaCl$, karnalito $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$, kainito $KCl{\cdot}MgSO_4{\cdot}3H_2O$ sudėtį. Jo yra jūrų vandenyje.

Oksidas ir superoksidas. Kalis, sąveikaudamas su deguonimi, sudaro superoksidą.

Kalio oksidas K_2O ($\Delta G_s^0 = -322$ kJ/mol, esant 350 °C → K_2O_2) gaunamas redukuojant kalio superoksidą KO_2 ($\Delta G_s^0 = -238$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 535 °C) metaliniu kaliu. Kalis sąveikaudamas su deguonimi, sudaro peroksido K_2O_2 ($\Delta G_s^0 = -376$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 545 °C) ir superoksido KO_2 mišinį. Gauti gryną peroksidą sunku, nes jis lengvai oksiduojasi iki superoksido. Peroksidas ir superoksidas neatsparūs drėgmei ir lengvai hidrolizuojasi:

$$K_2O_2 + 2HOH \rightarrow 2KOH + H_2O_2,$$

$$4\,KO_2 + 2HOH \rightarrow 4KOH + 2H_2O_2 + O_2.$$

Kalio peroksidas ir superoksidas yra stiprūs oksidatoriai. Kalio hidroksido milteliai su ozonu sudaro ozonidą KO_3:

$$3KOH + 2O_3 \rightarrow 2KO_3 + KOH{\cdot}H_2O + 1{,}5O_2.$$

Kalio ozonidas yra labai stiprus oksidatorius, elementus ir jų junginius oksiduoja iki aukščiausio jų oksidacijos laipsnio.

Hidroksidas KOH ($\Delta G_s^0 = -379$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 404 °C) gaunamas kalio karbonatą veikiant gesintomis kalkėmis:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2KOH,$$

arba elektrolizuojant kalio chlorido vandeninį tirpalą. Kalio šarmas susidaro plieninio katodo srityje. Kalio hidroksidas godžiai absorbuoja iš oro CO_2 dujas. Cheminėse reakcjose kalio hidroksidas kartais pakeičia labai higroskopišką natrio hidroksidą. Paprastai naudojami apie 50 % koncentracijos kalio šarmo tirpalai, pvz., gaminant skystąjį muilą, perdirbant medvilnę.

Kalio sulfidas K_2S ($\Delta G_s^0 = -406$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 912 °C) susidaro tiesiogiai sintetinant iš elementų, kaitinant kalį sieros garų aplinkoje. Šildant kalį arba kalio sulfidą su sieros pertekliumi, gali susidaryti kalio polisulfidai K_2S_n. Kalio sulfidas, hidrolizuodamasis vandenyje, sudaro KHS. Toks sulfidas vandeniniuose tirpaluose susidaro neutralizuojant kalio hidroksidą vandenilio sulfidu:

$$2KOH + H_2S \rightarrow K_2S + 2H_2O, \quad K_2S + H_2S \rightarrow 2KHS.$$

Kalio karbonatas – potašas K_2CO_3 ($\Delta G_s^0 = -1064$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 901 °C) gaunamas karbonizuojant kalio hidroksidą:

$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$

Solvė metodu jo gaminti negalima, nes $KHCO_3$ gerai tirpsta vandenyje.

Potašas naudojamas aukštos kokybės dekoratyvinio stiklo, optinių lešių, spalvotųjų televizorių kineskopų, fluorescencinių lempų, porcelianinių dirbinių, tekstilės dažų, pigmentų gamyboje.

Kalio nitratas KNO_3 ($\Delta G_s^0 = -395$ kJ/mol. lydymosi temperatūra 334,5 °C, esant 400 °C $\rightarrow KNO_2$) yra labai stiprus oksidatorius ir naudojamas parakui gaminti ir pirotechnikoje. Gamtoje jis randamas Indijos salietros pavidalu. Gaunamas neutralizuojant KOH nitrato rūgštimi. Iš vandeninių tirpalų išsiskiria bevandenis kalio nitratas. Jis nehigroskopiškas, nes didelis kalio kati-

jono spindulys ir mažas krūvis (mažas joninis potencialas) neleidžia pritraukti vandens molekulių. Todėl ir daugelis kitų kalio druskų iš vandeninių tirpalų išsiskiria bevandenės.

Ličio ir kalio nitratų ($LiNO_3 + KNO_3$) mišinys 1:1 lydosi 125 °C temperatūroje ir naudojamas kaip druskų vonia ir šilumos perdavimo terpė.

Kalio sulfatas K_2SO_4 (ΔG_s^0 = –1320 kJ/mol, lydymosi temperatūra 1074 °C) sintetinamas neutralizuojant kalio hidroksidą sulfato rūgštimi. Kalio sulfatas su daugelio trivalenčių metalų sulfatais sudaro gerai vandenyje tirpstančius dvigubuosius alūno tipo $KM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sulfatus.

Netirpios vandenyje kalio druskos yra $KClO_4$, geltonos spalvos kalionatrio heksanitrokobaltatas(III) $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, kalio heksachloro platinatas(IV) $K_2[PtCl_6]$. Šių druskų pavidalu analizinėje chemijoje iš vandeninių tirpalų nusodinami kalio jonai.

2.1.6. MAGNIS, Mg

Atominis skaičius 12; atominė masė 24,305; valentiniai elektronai $3s^2$; kiekis Žemės plutoje 2,176 %; jonizacijos potencialas 737,5 kJ/mol; neigiamasis elektringumas 1,31; jono spindulys 0,072 nm; tankis 1,740 g/cm^3; lydymosi temperatūra 649 °C.

Magnis pagal metalų paplitimą Žemės plutoje užima ketvirtą (Al, Fe, Ca, Mg) vietą. Baltoji magnezija MgO buvo žinoma labai seniai ir vadinama karčiąja žeme. Metalinį magnį H. Deivis gavo 1808 metais redukuodamas MgO metaliniu kaliu. Jis sudaro daug mineralų: magnezitą $MgCO_3$, dolomitą $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, brusitą $Mg(OH)_2$, periklazą MgO, oliviną $(Mg,Fe)_2SiO_4$, forsteritą Mg_2SiO_4, enstatitą $MgSiO_3$, epsomitą $MgSO_4 \cdot 6\text{-}7H_2O$, bišofitą $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, karnalitą $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, kainitą $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, serpentiną $Mg_3[Si_4O_{10}] \cdot 3Mg(OH)_2$, talką $Mg_2[Si_4O_{10}] \cdot Mg(OH)_2$ ir t. t.

Šiuo metu magnis gaunamas argono aplinkoje arba vakuume elektrolizuojant išlydytą (720÷730 °C) karnalito ir bišofito mišinį su šarminių metalų chloridų priedais. Rečiau magnis gaunamas redukuojant MgO kaliu arba anglimi. Gryninamas magnis termine distiliacija argono atmosferoje.

Magnis – sidabro baltumo, heksagoninės struktūros metalas. Jis lengvai kalamas, valcuojamas, turi paramagnetinių savybių, chemiškai labai aktyvus. Magnis lengvai praranda valentinius elektronus ir sudaro Mg^{2+} arba $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$ katijonus. Ore jis apsitraukia oksido ir hidroksido apsaugine plėvele ir tampa matinis. Kambario temperatūroje jis intensyviai sąveikauja su mineralinėmis tūgštimis, o kaitinamas – su siera, azotu, vandeniu, oro deguonimi, halogenais, chalkogenais, fosforu ir anglimi. Organinių junginių halogenidai su magniu sudaro Grinjaro reagentą Mg(R)Cl; čia R – alkilo arba arilo radikalas. Su Al, Ag, Bi, Cu, Mn, Zn ir kitais metalais magnis sudaro lydinius.

Magnio priedas suteikia aliuminio ir cinko lydiniams stiprumo, o šie metalai magniui suteikia antikorozinių savybių. Daug magnio sunaudojama gaminant duraliuminį, magnalį, elektrono ir kitus lengvus lydinius. Metalurgijoje magniu redukuojami TiO_2, Cr_2O_3, BeO, ZnO, CdO, HgO, Y_2O_3 oksidai ir ScF_3, LaF_3, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ ir kiti halogenidai. Magnio viela dega ryškia liepsna ir naudojama fotografijos technikoje ir pirotechnikoje.

Junginiai. Junginiuose magnis būna Mg^{2+} arba hidratuoto $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$ jonų pavidalo. Magnio druskos yra tirpesnės negu šarminių žemių (Ca, Sr, Ba) metalų. Jos yra kartaus skonio, bespalvės ir liepsnos nenudažo.

Hidridas MgH_2 yra termiškai nepatvarus junginys ir egzistuoja tik žemoje temperatūroje. Magnis sąveikauja su vandeniliu tik dalyvaujant MgJ_2 katalizatoriui. Magnio hidridas yra kieta, baltos spalvos, vandenyje sunkiai tirpstanti, bet jame besihidrolizuojanti druska. Magnio hidridas, sąveikaudamas su $Li[BH_4]$ arba $Li[AlH_4]$, sudaro $Mg[BH_4]_2$ arba $Mg[AlH_4]_2$ kompleksinius hidridus.

Magnio halogenidai. Magnio fluoridas MgF_2 ($\Delta G_s^0 = -1071$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 1290 °C) gaunamas fluoro atmosferoje kaitinant magnį, veikiant MgO, $Mg(OH)_2$ arba $MgCO_3$ vandenilio fluorido rūgštimi. Tai bespalviai, tetraedriniai, diamagnetiniai, netirpūs vandenyje 3,150 g/cm^3 tankio kristalai. Su šarminių metalų fluoridais jis sudaro kompleksinius $Na[MgF_3]$ ir $Na_2[MgF_4]$ fluoridus. Magnio fluoridas naudojamas gaminant matinį stiklą, kai kuriuos keramikos dirbinius, taip pat kaip priedus prie metalų lydinių.

Magnio chloridas $MgCl_2$ ($\Delta G_s^0 = -592$ kJ/mol, lydymosi temperatūra 714 °C) gaunamas kaitinant chloro atmsferoje magnio oksido ir anglies mišinį:

$$MgO + C + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + CO.$$

Susidaro bespalviai, heksagoniniai, higroskopiški 2,320 g/cm^3 tankio, gerai vandenyje tirpstantys $MgCl_2$ kristalai. Jo kristalohidratas gamtoje sudaro mineralą bišofitą $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Daug jo yra jūrų vandenyje. Vandeniniuose tirpaluose magnio chlorido heksahidratas $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -2115$ kJ/mol, dehidratacijos temperatūra 150 °C, lydymosi temperatūra 714 °C) su magnio oksidu sudaro kintamos sudėties hidroksochloridus $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ir $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$, kurie yra magnezinio (Sorelio) cemento pagrindas. Magnio chloridu impregnuojama mediena, jo dedama į magnezinį cementą, jis naudojamas medicinoje ir metaliniam magniui išskirti elektrolizės būdu.

Magnio oksidas MgO ir hidroksidas $Mg(OH)_2$. Magnio oksidas – baltoji magnezija – gamtoje randamas mineralo periklazo pavidalu. Tai oktaedrinės struktūros (tankis 3,670 g/cm^3, $\Delta G_s^0 = -569$ kJ/mol, lydymosi temperatūra

2800 °C), balta, kartaus skonio medžiaga. Technikoje magnio oksidas gaunamas 650 °C temperatūroje kaitinant magnezitą $MgCO_3$ arba 750÷800 °C temperatūroje – dolomitą $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Iki 700 °C temperatūros gautas MgO yra amorfinis, chemiškai aktyvus ir reaguoja su vandeniu. 900 °C temperatūroje gautas MgO yra kristalinis ir reaguoja tik su verdančiu vandeniu. Amorfinis MgO naudojamas gaminant silikatines plytas, ksilolitą (medžio pjuvenų užpildas), fibrolitą (medžio drožlių užpildas), magnezinį cementą, statybinius skiedinius. Iškaitinus 750÷800 °C temperatūroje dolomitą, skyla tik jo magnio karbonatas ir susidaro MgO ir $CaCO_3$ mišinys, vadinamas kaustiniu dolomitu. Jis naudojamas gaminant rišamąsias medžiagas. Degant dolomitą 900 °C temperatūroje, gaunamas MgO ir CaO mišinys – dolomitinės kalkės. Iškaitintas 1300 °C temperatūroje, dolomitas su vandeniu nesąveikauja, praranda rišamąsias savybes ir naudojamas gaminant kaitrai atsparias medžiagas. Magnezinis cementas gaunamas ištirpinus magnio oksidą magnio chloride:

$$5MgO + 3MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{aq} 5Mg(OH)_2 \cdot 3MgCl_2 \cdot nH_2O.$$

Lydant magnio oksidą su Al_2O_3 arba Cr_2O_3, arba Fe_2O_3, gaunami kubinės struktūros špineliai, kurių bendra formulė $MgM^{III}_2O_4$.

Magnio hidroksidas $Mg(OH)_2$ ($\Delta G^0_s = -834$ kJ/mol, dehidratacijos temperatūra 450 °C → MgO) gamtoje sudaro mineralą brusitą. Technikoje gaunamas hidratuojant žematemperatūrį magnio oksidą. Laboratorijoje $Mg(OH)_2$ gaunamas tirpias magnio druskas veikiant amoniako tirpalu. Tai bespalvė, trigoninės struktūros, 2,380 g/cm^3 tankio medžiaga. Vandenyje jis beveik netirpsta, sąveikauja su mineralinėmis rūgštimis, sudarydamas druskas. Su trivalenčių metalų hidroksidais magnio hidroksidas sudaro dvigubuosius hidroksidus: $4Mg(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$. Magnio hidroksidas naudojamas rafinuotojo cukraus gamyboje, stiklo pramonėje ir t. t.

Magnio sulfidas MgS ($\Delta G^0_s = -341$ kJ/mol., lydymosi temperatūra 2000 °C, tankis 2,790 g/cm^3) gaunamas magnio miltelius 800 °C temperatūroje kaitinant sieros atmosferoje arba anglimi redukuojant magnio sulfatą. Magnio sulfidas sudaro kubinius bespalvius kristalus. Kambario temperatūros vandenyje jie silpnai hidrolizuojasi:

$$3MgS + 2HOH \rightarrow Mg(HS)_2 + 2MgO + H_2S.$$

Verdančiame vandenyje magnio sulfido hidrolizė vyksta iki galo. Mineralinės rūgštys iš magnio sulfido išskiria vandenilio sulfidą.

Magnio karbidai MgC_2 ir Mg_2C_3 gaunami 500 °C temperatūroje veikiant magnio miltelius acetilenu, kaitinant MgF_2 ir CaC_2 mišinį. Acetilenidinis magnio karbidas MgC_2 kaitinamas virsta mišriuoju karbidu:

$$MgC_2 \xrightarrow{610\,^\circ C} Mg_2C_3 \xrightarrow{700\,^\circ C} 2Mg + 3C.$$

Magnio karbonatas $MgCO_3$ ($\Delta G_s^0 = -1012$ kJ/mol, skilimo temperatūra 650 °C) gamtoje sudaro mineralą magnezitą. Laboratorijoje jis gaunamas šildant 100 °C temperatūroje amonio-magnio karbonatą:

$$(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{100\,^\circ C} MgCO_3 + 2NH_3 + CO_2 + 5H_2O.$$

Gaminant magnio karbonatą, galima magnio chlorido arba sulfato vandeninius tirpalus veikti sodos tirpalu, reakcijos mišinį prisotinus CO_2 dujų. Magnio karbonatas – bespalviai trigoniniai kristalai. Šaltame vandenyje jie silpnai tirpsta, o šiltame vandenyje sudaro bazinį karbonatą $(MgOH)_2CO_3 \cdot MgCO_3$. Magnio karbonatas naudojamas popieriaus pramonėje, gaminant magnio oksidą, gumą ir linoleumą.

Magnio vandenilio karbonatas $Mg(HCO_3)_2$ gaunamas anglies(IV) oksido pertekliumi karbonizuojant magnio hidroksidą. Tai tik vandenyje egzistuojanti baltos spalvos, labai nepatvari druska, vandeniui suteikianti karbonatinio kietumo. Ši druska susidaro vandenyje dūlėjant magnezitui arba dolomitui:

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)_2.$$

Verdant vandenį arba pridėjus kalkių, pradžioje susidaro magnio karbonatas, o vėliau magnio bazinis karbonatas $(MgOH)_2CO_3$.

Magnio nitratas $Mg(NO_3)_2$ ($\Delta G_s^0 = -589$ kJ/mol, skilimo temperatūra 300 °C) gamtoje randamas kaip mineralas nitromagnezitas. Jis sintetinamas veikiant magnio oksidą, hidroksidą arba karbonatą nitrato rūgštimi. Iš vandeninių tirpalų išsikristalizuoja jo heksahidratas $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Tai bespalviai, monokliniai, 1,464 g/cm^3 tankio kristalai; 95 °C temperatūroje lydosi savajame vandenyje.

Magnio sulfatas $MgSO_4$ ($\Delta G_s^0 = -1166$ kJ/mol., lydymosi temperatūra 1137 °C) gaunamas 200 °C temperatūroje dehidratuojant jo kristalohidratus. Gaunami balti, 2,660 g/cm^3 tankio, tirpūs vandenyje milteliai. Magnio sulfatas gamtoje sudaro kizerito $MgSO_4 \cdot H_2O$, epsomito $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ir karčiosios druskos $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\Delta G_s^0 = 2870$ kJ/mol., lydymosi temperatūra 54 °C, dehidratacijos temperatūra 200 °C) mineralus. Magnio sulfatai naudojami popieriui ir tekstilinėms medžiagoms impregnuoti ir kaip tekstilinių dažų beicas. Paveikus $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kristalus amoniako alkoholiniu tirpalu, susidaro kompleksinis magnio sulfatas $[Mg(NH_3)_2(OH_2)_4]SO_4$. Su šarminių metalų sulfatais magnio sulfatas sudaro gamtines dvigubąsias druskas: šionitą $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$, astrachanitą $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$, poligalitą

$MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Susidarant magnio ir kalio bei magnio ir amonio dvigubiesiems sulfatams, vandens molekulių būna nuo 2 iki 6. Jie naudojami kaip trąšos.

Magnio fosfatas $Mg_3(PO_4)_2$ (ΔG_s^0 = –3548 kJ/mol, lydymosi temperatūra 1357 °C) gaunamas magnio sulfatą veikiant antriniu natrio fosfatu natrio vandenilio karbonato tirpale:

$$3MgSO_4 + 2Na_2HPO_4 + 2NaHCO_3 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Magnio fosfatas susidaro 1000 °C temperatūroje kaitinant magnio oksido ir natrio pirofosfato mišinį:

$$3MgO + Na_4P_2O_7 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 2Na_2O.$$

Iš vandeninių tirpalų magnio fosfatas išsikristalizuoja monokliniais, bespalviais, 2,190 g/cm^3 tankio kristalų pavidalu.

Antrinis magnio fosfatas $MgHPO_4 \cdot nH_2O$ (n = 1÷7) gaunamas, veikiant 225 °C temperatūroje magnio karbonatą ortofosfato rūgštimi. Monohidratas $MgHPO_4 \cdot H_2O$ sudaro monoklininius kristalus, trihidratas $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ – ortorombinius, heptahidratas $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ – bespalvius monoklininius kristalus.

Pirminis magnio fosfatas $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ gaunamas veikiant 50 °C temperatūroje magnio oksidą fosfato rūgštimi. Vandeniniame tirpale jis virsta antriniu fosfatu:

$$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow MgHPO_4 \cdot 3H_2O + H_3PO_4 + H_2O.$$

Amoniakiniame vandenyje tirpias magnio druskas veikiant antriniu natrio fosfatu ir šildant, susidaro magnio-amonio fosfato nuosėdos $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$. Iš tirpalo išsiskiria ortorombiniai 1,715 g/cm^3 tankio jų kristalai. Vandenyje ši druska netirpsta, bet gerai tirpsta acto rūgštyje, dehidratuojasi 140 °C ir virsta pirofosfatu 250 °C temperatūroje.

Magnio organiniai junginiai. Magnis eteryje reaguoja su organiniais junginiais ir sudaro simetrinius arba asimetrinius magnio organinius junginius. Simetriniai magnio organiniai junginiai, pavyzdžiui, dietilmagnis $Mg(C_2H_5)_2$, yra kietos, nelakios, neutraliuose tirpikliuose netirpstančios, ore savaime užsidegančios medžiagos. Vandenyje jos hidrolizuojasi, gerai tirpsta alkoholyje ir naudojamos kitų elementų organinių junginių sintezei.

Aktyvintą magnį eteryje veikiant organiniais halogenidais, gaunami magnio alkilhalogenidai arba arilhalogenidai, vadinami Grinjaro reagentu:

$$Mg + RCl \rightarrow Mg(R)Cl.$$

Grinjaro reagentas tirpsta eteryje, ore savaime neužsidega. Jis naudojamas elementų organinių junginių sintezei:

$$SiCl_4 + Mg(R)Cl \rightarrow SiCl_3R + MgCl_2,$$

$$SiCl_4 + 3Mg(R)Cl \rightarrow SiClR_3 + 3MgCl_2.$$

Susidarę $SiClR_3$ hidrolizuodamiesi sudaro $SiOHR_3$, o šie polikondensuojasi su $SiClR_3$ ir sudaro silikonus $R_3Si\text{-}O\text{-}SiR_3$.

2.1.7. TITANAS, Ti

Atominis numeris 22; atominė masė 47,9; valentiniai elektronai $4s^23d^2$; kiekis Žemės plutoje 0,63 % masės; jonizacijos potencialas 658,1 kJ/mol; neigiamasis elektringumas 1,5; jono (IV) spindulys 0,068 nm; tankis 4,500 g/cm^3; lydymosi temperatūra 1667 °C.

Iš mineralų titaną išskyrė V. Gregoras (1789 m.) ir M. Klaprotas (1795 m.). Gryną titaną 1825 metais gavo J. Berselijus, redukuodamas jo junginius metaliniu natriu. Metalas pavadintas germanų karalienės Titanijos vardu.

Titanas yra Žemės plutoje išplitęs metalas. Dažniausiai randami mineralai brukitas, anatazas ir rutilas yra skirtingos TiO_2 atmainos. Be to, randami ilmenito $FeTiO_3$, perovskito $CaTiO_3$ ir sfeno $TiO_2{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2$ titano mineralai.

Taikant magnetinio, flotacinio, gravitacinio sodrinimo metodus, titano rūdos koncentruojamos iki techniškojo titano oksido, turinčio 98 % TiO_2. Gautas TiO_2 koncentratas chemiškai gryninamas (šalinamos priemaišos) ir chlorinamas:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow TiCl_4 + 2CO.$$

Po to $TiCl_4$ skystis redukuojamas magniu (vakuume, esant 850 °C) arba natriu (vakuume, esant 800÷900 °C) arba natrio hidridu (300÷350 °C temperatūroje) vandenilio atmosferoje:

$$TiCl_4 + 4NaH \rightarrow Ti + 2NaCl + 2HCl.$$

$K_2[TiF_6]$ druska redukuojama metaliniu natriu:

$$K_2[TiF_6] + 4Na \rightarrow Ti + 2KF + 4NaF.$$

Ypač grynas titanas gaunamas 1100÷1400 °C temperatūroje kaitinant TiJ_4 ir kristalizuojant susidariusį titaną ant titano vielos. TiJ_4 pradeda sublimuoti 377 °C temperatūroje.

Titanas yra sidabro baltumo, blizgantis, heksagoninės struktūros, kalus, lengvas, mechaniškai labai stiprus metalas. Titano priemaišos labai blogina nurodytas jo savybes. Titanas sudaro lydinius su Be, Al, Ge, Sn, Pb, C, As, Bi,

Cu ir kitais metalais. Dalis lydinių $TiBe_4$, TiAl, $TiAl_2$, Ti_4Pb, TiSb, Ti_4Bi, Ti_3Cu ir t. t. priskirtini prie intermetalidų.

Kompaktinis titano metalas ore chemiškai atsparus iki 610 °C, o jūros vandenyje – iki 100 °C temperatūros. Titano milteliai ore oksiduojasi ir sudaro TiO ir TiO_2. Metalinis titanas skaido verdantį vandenį. Titano milteliai sąveikauja šildomi su halogenais, azotu, anglimi, siera ir fosforu. Sauso chloro atmosferoje titano milteliai sudaro $TiCl_4$, o drėgno chloro ir šarminių metalų hipochloritų tirpale titanas yra atsparus. Metalinis titanas tirpsta karališkojo vandens tirpale ir sudaro $TiCl_4$ o lydydamasis su šarmais sudaro Na_2TiO_3. Koncentruota druskos rūgštis su titanu sudaro $TiCl_3$, sulfato rūgštis – $Ti_2(SO_4)_3$ druskas, o nitrato rūgštis – metatitano H_2TiO_3 rūgštį.

Lydiniuose, kuriuose nėra geležies, titano priedai sudaro 0,1÷0,6 %. Jo priedai naudojami gaminant anglinius, nerūdijančiuosius ir aukštos kokybės plienus. Titano legiruojantieji priedai padidina plienų elastingumą, mechaninį tvirtumą, cheminį atsparumą, tankį ir t. t. Titano priedas neleidžia plienuose susidaryti dujų poroms, nes jis sujungia deguonį, azotą, vandenilį ir kitas dujas.

Ferotitano, ferokarbotitano, ferosilikotitano ir kiti lydiniai svarbūs šiuolaikinei technikai, nes yra ypač mechaniškai stiprūs, lengvi ir atsparūs korozijai. Titanas naudojamas gaminant labai kietus kermetus.

Titanas sudaro junginius, kuriuose jo oksidacijos laipsnis +2, +3 ir +4. Iš jų patvariausi yra titano(IV) junginiai. Žemesnio oksidacijos laipsnio titano junginiai turi joninių savybių, o titano(IV) junginiai ypač $TiCl_4$, yra kovalentiški.

Titano(II) junginiai yra reti ir gaunami redukuojant titano aukštesniojo oksidacijos laipsnio junginius. Titano(II) junginiai yra nepatvarūs, ore lengvai oksiduojasi iki aukštesniojo oksidacijos laipsnio junginių.

Titano dihidridas TiH_2 gaunamas aukštesnėje temperatūroje redukuojant TiO_2 kalcio hidridu:

$$TiO_2 + 2CaH_2 \rightarrow TiH_2 + 2CaO + H_2.$$

Tai kieta, nepatvari pilkos spalvos medžiaga. Ji naudojama gaunant iš miltelių kompaktinius metalus, nes išskiria vandenilį, kuris apsaugo metalus nuo oksidacijos.

Titano(II) oksidas TiO gaunamas redukuojant TiO_2 titano milteliais 1550 °C temperatūroje arba magniu, cinku ir anglimi – 1000÷1100 °C temperatūroje. Gauti 4,930 g/cm^3 tankio bronzos spalvos TiO kristalai lydosi 1750 °C temperatūroje ir tirpsta praskiestoje sulfato rūgštyje, sudarydami $Ti_2(SO_4)_3$ ir išskirdami vandenilį:

$$2TiO + 3H_2SO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O + H_2.$$

Kaitinamas 800 °C temperatūroje TiO oksiduojasi iki TiO_2.

Titano(II) hidroksidas $Ti(OH)_2$. Juodų nuosėdų pavidalu $Ti(OH)_2$ gaunamas veikiant šarmais titano halogenidusTiX_2. Titano(II) hidroksidas yra aktyvus reduktorius. Jis lengvai oksiduojasi dalyvaujant vandeniui:

$$Ti(OH)_2 + HOH \rightarrow Ti(OH)_3 + \frac{1}{2} H_2,$$

$$Ti(OH)_2 + 2HOH \rightarrow H_4TiO_4 + H_2.$$

Titano(II) fluoridas TiF_2 yra juoda, kieta medžiaga, kuri lydosi 1277 °C temperatūroje.

Titano(II) chloridas $TiCl_2$ ($\Delta G_s^0 = -473$ kJ/mol) gaunamas redukuojant titano tetrachloridą natrio amalgama šaldant arba vandeniliu 700 °C temperatūroje, taip pat beorėje erdvėje 420 °C temperatūroje disproporcionuojant titano(III) chloridui. Titano(II) chloridas sudaro juodai rudus miltelius arba ore tyžtančius ir savaime užsidegančius 3,130 g/cm^3 tankio juodus kristalus, kurie lydosi 677 °C temperatūroje. Kaitinamas vakuume 600 °C temperatūroje $TiCl_2$ sudaro Ti ir $TiCl_4$. Titano(II) chloridas sublimatą $HgCl_2$ redukuoja iki kalomelio Hg_2Cl_2. Šildomas druskos rūgšties tirpale, $TiCl_2$ oksiduojasi vandens sąskaita, sudarydamas $TiCl_3$ arba $TiCl_4$, ir išskiria vandenilį.

Titano(II) sulfidas TiS ($\Delta G_s^0 = -267$ kJ/mol) gaunamas kaitinant titano(III) arba titano(IV) sulfidus vandenilio atmosferoje, leidžiant $TiCl_4$ garų ir H_2S dujų mišinį pro įkaitintą volframo vielą:

$$TiCl_4 + 2H_2S \rightarrow TiS + S + 4HCl.$$

Titano(II) sulfidas – juodai ruda, kieta, kambario temperatūroje patvari medžiaga.

Titano(III) junginiai. Žinoma daug titano(III) junginių, kurie gaunami kaitinamus titano(IV) junginius redukuojant vandeniliu, cinku rūgštinėje terpėje arba elektrochemine redukcija.

Titano(III) vandeniniai tirpalai yra violetinės spalvos, nepatvarūs, turi reduktorių savybių, lengvai oksiduojasi iki titano(IV) junginių. Titano sistemos Ti^{3+}/Ti^{4+} potencialas = –0,04 V. Svarbesni titano(III) junginiai yra Ti_2O_3, $TiCl_3$, Ti_2S_3, taip pat anijoniniai ir katijoniniai koordinaciniai junginiai, kurių koordinacijos skaičius 5 ir 6.

Titano(III) oksidas Ti_2O_3 ($\Delta G_s^0 = -1434$ kJ/mol) gaunamas 800 °C temperatūroje kaitinant TiO_2 ir anglies mišinį arba 1400 °C temperatūroje kaitinant $TiCl_4$ ir TiO_2 mišinį vandenilio atmosferoje:

$$3TiO_2 + TiCl_4 + 2H_2 \rightarrow 2Ti_2O_3 + 4HCl.$$

Titano(III) oksidas yra violetinės spalvos, 4,601 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 2127 °C temperatūroje, silpnai tirpsta vandenyje. Ore 1000 °C temperatūroje kaitinamas titano(III) oksidas oksiduojasi iki TiO_2.

Titano(III) hidroksidas $Ti(OH)_3$ yra violetiškai rudos nuosėdos, susidarančios veikiant titano(III) druskų tirpalus (pH = 4) šarmų tirpalais. Titano(III) hidroksidas turi bazinių savybių, netirpsta šarmuose, o sąveikauja su rūgštimis, sudarydamas atitinkamas druskas. Oro deguonis šį hidroksidą lengvai oksiduoja iki baltų H_4TiO_4 nuosėdų:

$$2Ti(OH)_3 + HOH + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow 2H_4TiO_4.$$

Titano trifluoridas TiF_3 ($\Delta G_s^0 = -1343$ kJ/mol) gaunamas tirpinant titano miltelius vandenilio fluorido rūgštyje arba kaitinamą TiF_4 redukuojant siliciu ar variu. Titano(III) fluoridas yra violetinės spalvos milteliai, kurie ore yra patvarūs, lydosi 1227 °C temperatūroje, tirpsta vandenyje, o su šarminių metalų fluoridais sudaro kompleksinius fluoridus $M^I_2[TiF_5]$ ir $M^I_3[TiF_6]$.

Titano trichloridas $TiCl_3$ ($\Delta G_s^0 = -665$ kJ/mol) gaunamas vandeniliu redukuojant (650 °C) $TiCl_4$. Tai violetinės spalvos, 432 °C temperatūroje sublimuojantys, 700 °C temperatūroje disproporcionuojantys į $TiCl_2$ ir $TiCl_4$ kristalai, kurie tirpsta vandenyje, ore lengvai oksiduojasi:

$$2TiCl_3 + 4HOH \rightarrow 2TiO_2 + 6HCl + H_2.$$

Titano(III) chloridas yra stiprus reduktorius, sudaro hidratinius katijonus: violetinį $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, šviesiai žalią $[Ti(OH_2)_5Cl]^{2+}$, tamsiai žalią $[Ti(OH_2)_4Cl_2]^+$.

Titano(III) sulfidas Ti_2S_3 gaunamas atsargiai šildant TiS_2 vandenilio atmosferoje.

Titano(III) sulfatas $Ti_2(SO_4)_3$. Bevandenis titano(III) sulfatas gaunamas rūgštaus žalios spalvos titano(III) sulfato $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$ miltelius veikiant koncentruota sulfato rūgštimi. Druska $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$ išsiskiria iš violetinių tirpalų, elektrolize redukuojant titanilo sulfato $TiOSO_4$ druskos tirpalą 50 % sulfato rūgšties tirpale, naudojant švino katodą.

Titano(III) sulfatas sudaro alūnų tipo dvigubąsias druskas.

Titano(IV) junginiai yra gausiausi ir patvariausi. Jis sudaro Ti^{4+}, titanilo TiO^{2+} katijonus ir $[TiF_6]^{2-}$, $[TiCl_6]^{2-}$, TiO_3^{2-}, TiO_4^{4-}, $[Ti(SO_4)_3]^{2-}$ ir kt. anijonus.

Titano(IV) vandenyje tirpus binarinių ir oksojunginių katijonas hidrolizuodamasis sudaro titanilo TiO^{2+} oksokatijoną. Titano(IV) druskos bespalvės ir patvarios rūgštinėje terpėje, nes neutralioje terpėje susidaro mažai tirpios H_4TiO_4 rūgšties nuosėdos, o tirpalus šildant – ir metatitano H_2TiO_3 rūgštis.

Titano(IV) druskas rūgščiuosiuose tirpaluose cinkas redukuoja iki violetinės spalvos titano(III) druskų.

Titano(IV) hidridas TiH_4 gaunamas 0,1N H_2SO_4 tirpalą 40 °C temperatūroje elektrolizuojant 0,2 A srove esant 240 voltų įtampai ir naudojant titano elektrodus. Prie katodo susidaro bespalvės ir bekvapės TiH_4 dujos, kurios dega ore.

Titano(IV) oksidas TiO_2 ($\Delta G_s^0 = -889$ kJ/mol) gamtoje randamas rutilo, anatazo (tetragoninių) arba brukito (rombinių) mineralų pavidalu. Titano(IV) oksidas (titano baltasis) gaunamas kaitinant ore titano miltelius, dehidratuojant titano rūgštį, kaitinant 700÷800 °C temperatūros vandens garuose titano miltelius.

Titano dioksidas yra balti 3,600 g/cm^3 tankio milteliai, kurie lydosi 1855 °C temperatūroje. Jie beveik netirpsta vandenyje, praskiestų rūgščių ir šarmų tirpaluose. Titano(IV) rūgštinis oksidas šildomas tirpsta koncentruotoje sulfato rūgštyje. Kaitinamas lydosi šarminių ir šarminių žemių metalų oksiduose, hidroksiduose ir karbonatuose. Metaloterminiu būdu titano(IV) oksidas redukuojamas kalciu arba aliuminiu.

Baltasis titano(IV) oksido dažiklis naudojamas kaip pigmentas, gaminant matinį, kaitrai atsparų stiklą, porcelianą, emalius ir glazūras.

Titano(IV) rūgštys. Ortotitano, arba α-H_4TiO_4 ($TiO_2 \cdot 2H_2O$) rūgštis gaunama veikiant šviežiai pagamintus šaltus $TiOSO_4$ arba $TiCl_4$ rūgščiuosius tirpalus šarmų arba sodos tirpalais. Susidaro gelinės struktūros, baltos spalvos, amfoterinių savybių nuosėdos. Ilgainiui jos savaime iš dalies dehidratuojasi ir senėja, sudarydamos metatitano rūgštį. Ortotitano rūgštis H_4TiO_4 yra silpnesnė negu ortosilikato H_4SiO_4 rūgštis. Titano(IV) rūgštis sudaro $M^I_4TiO_4$ arba $M^{II}_2TiO_4$ sudėties druskas. Ortotitanatai gaunami lydant TiO_2 su įvairių metalų hidroksidų arba karbonatų stechiometriniais kiekiais.

Metatitano β-H_2TiO_3 arba $TiO_2 \cdot H_2O$ rūgštis yra baltos spalvos subkristalinė medžiaga. Ji gaunama veikiant karštus titanilo sulfato $TiOSO_4$ arba $TiCl_4$ tirpalus šarmų tirpalais. Ji yra chemiškai labiau inertiška negu ortotitano rūgštis ir tirpsta tik šildoma HF arba koncentruotoje H_2SO_4 rūgštyse. Jos druskos turi $M^I_2TiO_3$ (Li, Na, K, NH_4) arba $M^{II}TiO_3$ (Ca, Ba, Zn, Co, Ni ir kt.) sudėtis. Gamtoje randami ilmenito $FeTiO_3$, perovskito $CaTiO_3$ mineralai. Sintetinant gaunamas $BaTiO_3$ yra puslaidininkis ir naudojamas didelės talpos kondensatorių gamybai.

Peroksotitanatai. Titanilo sulfato neutraliuosius arba rūgščiuosius vandeninius tirpalus veikiant vandenilio peroksidu H_2O_2, susidaro geltonos (praskiesti tirpalai) arba oranžinės (koncentruoti tirpalai) spalvos peroksodisulfato titano(IV) rūgštis $H_2[Ti(O)_2(SO_4)_2]$, kurią neutralizuojant KOH, gaunamos geltonos $K_2[Ti(O)_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ nuosėdos:

$$TiSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2[Ti(O)_2(SO_4)_2] + H_2O.$$

Titano tetrafluoridas TiF_4 ($\Delta G_s^0 = -1559$ kJ/mol) gaunamas sąveikaujant titano milteliams su fluoru arba 100÷120 °C temperatūroje veikiant titano tetrachloridą bevandenės HF rūgšties pertekliumi.

Titano tetrafluoridas yra balti, ore tyžtantys, 2,798 g/cm^3 tankio milteliai, kurie lydosi 284 °C ir sublimuoja 327 °C temperatūroje. TiF_4 menkai tirpsta vandenyje ir hidrolizuojasi. Veikiant TiF_4 šiltu vandeniu, susidaro $H_2[TiOF_4]$ rūgštis, o veikiant HF pertekliumi, – $H_2[TiF_6]$ rūgštis. Heksafluorotitano(IV) rūgštis $H_2[TiF_6]$ sudaro druskas su vienvalenčiais ir dvivalenčiais metalais.

Tetrachloridas $TiCl_4$ ($\Delta G_s^0 = -738$ kJ/mol) gaunamas titano miltelius, titano karbidą TiC arba titano oksido miltelių ir anglies mišinį kaitinant (apie 700 °C) chloro atmosferoje:

$$TiO_2 + 2C + Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO.$$

Titano tetrachloridas yra bespalvis, aštraus kvapo ir ore rūkstantis, 1,760 g/cm^3 tankio skystis, kuris lydosi –24,1 °C, o verda 136,5 °C temperatūroje. Tetrachloridas yra molekulinės struktūros junginys, vandenyje hidrolizuojasi, turi polinkį prijungti amoniako, organinių medžiagų, fosforo, sieros chloridų ir t. t. molekules, sudaryti su jais aduktus.

Titano(IV) chloridas kaitinant redukuojamas kalciu, magniu, natriu, natrio hidridu, vandeniliu ir t. t. iki metalo. Su nedideliu kiekiu vandens $TiCl_4$ sudaro titanilo chloridą $TiOCl_2$, o esant didesniam vandens kiekiui, – H_4TiO_4. Šiltu vandeniu (80 °C) veikiant $TiCl_4$, gaunama H_2TiO_3 sudėties rūgštis.

Disulfidas TiS_2 ($\Delta G_s^0 = -430$ kJ/mol) gaunamas kaitinant titano miltelius sieros garų atmosferoje arba leidžiant $TiCl_4$ garus ir H_2S dujas pro iki 800÷850 °C įkaitintą porceliano vamzdį:

$$TiCl_4 + 2H_2S \rightarrow TiS_2 + 4HCl.$$

Titano disulfidas TiS_2 yra metalinio blizgesio, geltonos spalvos, kambario temperatūroje patvarūs kristalai. Kaitinamas ore jis virsta titano(IV) oksidu, o lydomas su šarmais sudaro titanatus:

$$TiS_2 + 6KOH \rightarrow K_2TiO_3 + 2K_2S + 3H_2O.$$

Titanilo sulfatas (oksosulfatas) $TiSO_4$ gaunamas veikiant TiO_2 koncentruota sulfato rūgštimi arba šaltame vandenyje apdorojant TiO_2 kalio pirosulfatu:

$$TiO_2 + K_2S_2O_7 \rightarrow TiOSO_4 + K_2SO_4.$$

Su šarminių metalų sulfatais titanilo sulfatas sudaro kompleksines druskas, kurių bendra sudėtis $M^I_2[TiO(SO_4)_2]\cdot nH_2O$.

Titano(IV) sulfatas $Ti(SO_4)_2$ susidaro veikiant titano tetrachloridą sulfato rūgšties anhidridu SO_3, sulfurilo chloridu SO_2Cl_2. Susidaro bespalvė, labai higroskopiška medžiaga, kuri vandenyje sudaro titanilo sulfatą.

2.1.8. CHROMAS, Cr

Atominis skaičius 24; atominė masė 51,99; valentiniai elektronai $4s^1 3d^5$; jonizacijos potencialas 652,7 kJ/mol; kiekis Žemės plutoje 0,0122 % masės; jono(III) spindulys 0,0615 nm; tankis 7,140 g/cm^3; lydymosi temperatūra 1855 °C.

Chromo pagrindiniai mineralai yra chromitas $FeO{\cdot}Cr_2O_3$, krokoitas $PbCrO_4$ ir kiti.

Gaunant chromą, jo rūdų koncentratai lydomi su soda arba potašu:

$$2FeO{\cdot}Cr_2O_3 + 4K_2CO_3 + 7/2\ O_2 \rightarrow 4K_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4CO_2.$$

Iš gauto lydalo kalio chromatas išplaunamas karštu sulfato rūgštimi parūgštintu vandeniu ir gautus $K_2Cr_2O_7{\cdot}2H_2O$ kristalus kaitinant su siera:

$$K_2Cr_2O_7 + S \rightarrow Cr_2O_3 + K_2SO_4.$$

Gaunami žalios spalvos chromo(III) oksido milteliai. Kalio sulfatą išplovus vandeniu, chromo(III) oksidas redukuojamas aliumotermiškai.

Kompaktinis chromas yra pilkos spalvos metalas, sudarantis erdvėje centruoto kubo α-Cr ir tankios sanglaudos heksagoninę β-Cr modifikacijas. Chromas sudaro lydinius ir intermetalinius junginius su daugeliu metalų.

Kambario temperatūroje chromas atsparus oro deguonies oksidacijai, vandeniui ir cheminiams reagentams. Kaitinami ore chromo milteliai užsidega 300 °C temperatūroje. Kaitinamas chromas sąveikauja su halogenais, siera, azotu, anglimi, siliciu. Iš praskiestos sulfato rūgšties chromas išskiria vandenilį, o koncentruotoje sulfato rūgštyje chromas oksiduojasi sulfato jonu. Kambario temperatūroje chromą pasyvuoja koncentruota nitrato rūgštis, karališkas vanduo, halogenai. Aukštoje temperatūroje chromas sąveikauja su šarmais, šarminių metalų nitratais ir chloratais.

Chromas naudojamas gaminant daugelį lydinių; nerūdijantieji ferochromo plienai turi iki 12 % chromo. Gaminant termoelementus naudojami 80 % Ni + 20 % Cr arba 60 % Ni + 24 % Fe + 16 % Cr lydiniai. Chromo milteliai naudojami kaip katalizatorius vandeniliu redukuojant CO_2 iki CO ir gaunant CS_2 iš metano ir sieros garų. Dideli chromo kiekiai sunaudojami metalams dengti.

Žinoma daug chromo(II), (III) ir (VI) junginių ir nedaug chromo(I), (IV) ir (V) junginių. Patvariausi yra chromo Cr(III) ir Cr(VI) junginiai.

Chromas(II) sudaro Cr^{2+} katijonus. Chromo(III) yra žinomi Cr^{3+} katijonai ir CrO_2^-, $Cr_2O_4^{2-}$, $[Cr(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$ anijonai. Šešiavalenčio chromo

yra žinomi $[CrO_4]^{2-}$, $[Cr_2O_7]^{2-}$, $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ ir $[Cr_4O_{13}]^{2-}$ anijonai. Chromo(II) junginiai turi joninių, chromo(III) – amfoterinių, o chromo(VI) – rūgštinių savybių. Chromo(II) junginių savybės yra panašios į geležies(II) junginių savybes, chromo(III) junginių savybės – į aliuminio (iš dalies į geležies(III) junginių savybes), o chromo(VI) junginių savybės – į sieros analogiškos sudėties junginių savybes.

Vienvalenčio chromo žinomas tik chromo tris α, α_1 dipiridilio perchloratas $[Cr(C_5H_4N\text{-}NH_4C_5)_3]ClO_4$.

Dvivalenčio chromo junginiai nepatvarūs ir turi stiprių reduktorių savybių. Tokie junginiai ore greitai oksiduojasi, sudarydami atitinkamus chromo(III) junginius. Vandeninius chromo(II) junginius būtina apsaugoti nuo oro deguonies poveikio vandenilio dujomis. Chromo(II) katijonas yra bespalvis, jo sudarytos druskos yra baltos spalvos, o jų tirpalai – mėlynos spalvos.

Oksidas CrO gaunamas chromo amalgamą $CrHg_3$ arba CrHg oksiduojant oro deguonimi arba nitrato rūgštimi. Gaunami piroforiniai juodi milteliai, kurie ore 100 °C temperatūroje virsta Cr_2O_3. Tai bazinių savybių oksidas, tirpstantis praskiestoje druskos rūgštyje (netirpsta HNO_3 ir H_2SO_4 rūgštyse). Vandenilis 1000 °C temperatūroje jį redukuoja iki metalo.

Hidroksidas $Cr(OH)_2$ (ΔG_s^0 = –576 kJ·mol) gaunamas geltonų gelinių nuosėdų pavidalu, veikiant be oro deguonies chromo(II) druskų tirpalus šarmais (pH = 5). Išdžiovinus chromo(II) hidroksido nuosėdas virš koncentruotos H_2SO_4 rūgšties, gaunami rudos spalvos milteliai, netirpūs vandenyje ir praskiestose rūgštyse.

Halogenidai gaunami kaitinant chromo smiltelius su halogenais arba šviežiai gautą chromo(II) hidroksidą veikiant vandenilio halogenidinėmis rūgštimis. Difluoridas yra nelakūs (lyd. temperatūra 1102 °C), žalios spalvos, 4,110 g/cm^3 tankio kristalai. Jie menkai tirpsta vandenyje, aukštesnėje temperatūroje redukuojasi vandeniliu, drėgname ore virsta Cr_2O_3 .

Dichloridas $CrCl_2$ (ΔG_s^0 = –356 kJ/mol) sudaro dimerą Cr_2Cl_4, kuris būna baltų blizgančių, higroskopiškų, 2,930 g/cm^3 tankio rombinių kristalų pavidalo. Jie lydosi 815 °C temperatūroje. Ištirpęs vandenyje dimeras sudaro mėlynos spalvos tirpalą, nes $[Cr(OH_2)_4]^{2+}$ katijonas yra mėlynos spalvos. Šildant vyksta tokie pokyčiai:

$$\underset{\text{mėlynas}}{CrCl_2\cdot 4H_2O} \xrightarrow{38\div 50\,^\circ C} \underset{\text{žalias}}{CrCl_2\cdot 4H_2O} \xrightarrow{60\div 70\,^\circ C} \underset{\text{šv . mėlynas}}{CrCl_2\cdot 3H_2O} \xrightarrow{84\div 113\,^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{\text{šv. žalias}}{CrCl_2\cdot 2H_2O} \xrightarrow{115\,^\circ C} \underset{\text{baltas}}{CrCl_2}$$

Iš aplinkos Cr_2Cl_4 absorbuoja deguonį ir sudaro Cr_2OCl_4. Priklausomai nuo temperatūros dimeras prijungia nuo vienos iki šešių amoniako molekulių, sudarydamas šviesiai žalios $[Cr(NH_3)]Cl_2$, šviesiai mėlynos $[Cr(NH_3)_2]Cl_2$, šviesiai violetinės $[Cr(NH_3)_3]Cl_2$, violetinės $[Cr(NH_3)_5]Cl_2$ ir tamsiai mėlynos spalvos $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$ kompleksinius amoniakatus.

Chromo dichloridas analizinėje chemijoje naudojamas deguoniui iš dujų mišinio sujungti:

$$2CrCl_2 + 2HgO + 3H_2O + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 2HgCl_2.$$

Ši reakcija yra grįžtama. Lėtai veikiant $CrCl_2$ koncentruota druskos rūgštimi ir šaldant, gaunami balti $H[CrCl_3]\cdot 6{,}5H_2O$ rūgšties kristalai.

Sulfatas $CrSO_4\cdot 7H_2O$ susidaro žemesnėje negu 40 °C temperatūroje, turi reduktoriaus savybių ir gaunamas CO_2 atmosferoje cinku redukuojant parūgštintus chromo(III) sulfato vandeninius tirpalus. Jis iš oro intensyviai absorbuoja deguonį ir oksiduojasi. Heptahidrato mėlynos spalvos kristalai yra izomorfiški su $FeSO_4\cdot 7H_2O$ kristalais, o mėlynos spalvos pentahidratas $CrSO_4\cdot 5H_2O$ – izomorfiškas $CuSO_4\cdot 5H_2O$ kristalams. Chromo sulfato monohidratas $CrSO_4\cdot H_2O$ yra baltos spalvos milteliai.

Chromo(III) junginiai. Žinoma daug patvarių paprastų ir kompleksinių chromo(III) junginių, kuriuose chromas būna Cr^{3+}, $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ katijonų ir CrO_2^-, $Cr_2O_4^{2-}$, $[Cr(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[CrX_4]^-$, $[CrX_6]^{3-}$ ir kt. anijonų pavidalo.

Chromo(III) vandeniniai tirpalai, gauti tirpinant chromo miltelius praskiestuose rūgščių tirpaluose, arba redukuojant chromatus(VI) rūgščiuosiuose tirpaluose, būna violetinės spalvos. Jame būna hidratuotas $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ katijonas. Šildant violetinės spalvos Cr(III) druskas, išsiskiria vanduo ir susidaro žalia spalva:

violetinis $Cr(OH_2)_6]Cl_3 \rightarrow [Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2\cdot H_2O$ žalias

Chromo(III) junginiai būna įvairių spalvų – geltoni, oranžiniai, raudoni, rudi, žali, mėlyni, violetiniai ir juodi. Chromo(III) druskų polinkis hidrolizei yra didesnis negu chromo(II) druskų ir veikiant kai kuriais reagentais, kaip ir aliuminio druskų atveju, susidaro $Cr(OH)_3$ Chromo(III) halogenidai ir sulfatas su šarminių metalų halogenidais ir sulfatais sudaro dvigubąsias druskas, tarp jų ir alūnus.

Chromo(III) oksidas Cr_2O_3 ($\Delta G_s^0 = -1059$ kJ/mol) tiesiogiai sintetinamas aukštoje temperatūroje kaitinant amonio chromatus ir dichromatus, kaitinant chromo(III) hidroksidą arba nitratą, redukuojant kalio dichromatą anglimi arba siera.

Chromo(III) oksidas yra ore patvarus žalios spalvos trigoninės sandaros pigmentas. Jis sudaro amfoterinių savybių heksagoninius, vandenyje netirpstančius, 5,220 g/cm^3 tankio kristalus, kurie lydosi 2437 °C temperatūroje.

Lydomas su dvivalenčių metalų oksidais Cr_2O_3 sudaro špinelių struktūros $M^{II}[Cr_2O_4]$ junginius. Metalinis aliuminis, kalcis, silicis, magnis, natris, kalis, anglis, vandenilis aukštoje temperatūroje chromo(III) oksidą redukuoja iki metalo.

Chromo(III) oksidas aukštoje temperatūroje chloruojamas:

$$Cr_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \rightarrow 2CrCl_3 + 3CO.$$

Kaitinant tokį oksidą H_2S ir CS_2 atmosferoje susidaro Cr_2S_3.

Šarminėje terpėje chromo(III) oksidą stiprūs oksidatoriai lengvai oksiduoja iki chromatų:

$$Cr_2O_3 + 2KMnO_4 + 2KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 2MnO_2 + H_2O.$$

Chromo oksido hidratas $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ arba $Cr(OH)_3$ ($\Delta G_s^0 = -847$ kJ/mol) gaunamas žalių gelinių nuosėdų pavidalu, veikiant chromo(III) druskų tirpalus (pH 4,8÷8,5) šarmais. Amfoterinis hidroksidas menkai tirpsta vandenyje, gerai tirpsta rūgštyse ir šarmų tirpaluose, kurių pH = 11,8; susidaro hidroksochromatai $M^I_3[Cr(OH)_6]$. Chromo(III) hidroksidas tirpsta amoniako tirpale, sudarydamas $[Cr(NH_3)_6](OH)_3$ tirpalą.

Chromo(III) hidroksidas šarminėje terpėje, dalyvaujant oksidatoriams, virsta chromatais:

$$Cr(OH)_3 + 5HO^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O \qquad E^0 = -0{,}13 \text{ kJ/mol}.$$

Chromitai $M^I_2[Cr_2O_4]$ gaunami lydant chromo(III) oksidą arba hidroksidą su šarminių metalų oksidais, hidroksidais, karbonatais arba kitų dvivalenčių metalų oksidais. Susidaro $M^{II}[Cr_2O_4]$ sudėties junginiai, kurių savybes ir spalvą lemia metalų katijonas.

Halogenidai CrX_3 gaunami kaitinant (500÷1000 °C) chromo(III) oksidą su vandenilio halogenidais. CrF_3 gauti naudojamas HF+HCl mišinys, o $CrCl_3$ gauti –tik HCl. Pastaruoju atveju oksido deguoniui sujungti naudotinas grafito priedas:

$$Cr_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \rightarrow 2CrCl_3 + 3CO.$$

CrF_3 ($\Delta G_s^0 = -1042$ kJ/mol) yra žalios spalvos, rombiniai, 3,780 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 1100 °C temperatūroje, o $CrCl_3$ ($\Delta G_s^0 = -446$ kJ/mol) – heksagoniniai arba trigoniniai 2,870 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 1152 °C temperatūroje, bet, esant 1047 °C, sublimuoja. Chromo(III) chloridas heksahidra-

tas $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ sudaro hidratinius izomerus ir keičia spalvą nuo violetinės iki žalios:

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3 \rightarrow \text{šviesiai žalias } [Cr(OH_2)_5Cl]\cdot Cl_2\cdot H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{tamsiai žalias } [Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl\cdot 2H_2O.$$

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ yra pilkai mėlyni monokliniai arba romboedriniai 2,760 g/cm^3 tankio kristalai, kurie vandenyje ištirpę sudaro violetinės spalvos tirpalą.

Sulfidas Cr_2S_3 gaunamas kaitinant (700 °C) sieros garuose chromo miltelius, pro $CrCl_3$ leidžiant įkaitintus H_2S garus. Gaunami juodi 3,600 g/cm^3 tankio kristalai, kurie vandenyje visiškai hidrolizuojasi, sudarydami $Cr(OH)_3$ ir H_2S. Chromo(III) sulfidas naudojamas kaip katalizatorius hidrinant nesočiuosius angliavandenilius, su natrio sulfidu jis sudaro raudonos spalvos $NaCrS_2$.

Sulfatas $Cr_2(SO_4)_3$ ($\Delta G_s^0 = -2986$ kJ/mol) sudaro heksagoninius violetiškai raudonus, 3,012 g/cm^3 tankio smulkius kristalus, kurie menkai tirpsta vandenyje ir rūgštyse. Jo šalti vandeniniai tirpalai yra violetinės spalvos, o pašildyti – žalios. Jis sudaro kristalohidratus su 3÷18 H_2O molekulių. Su šarminių metalų sulfatais sudaro alūnų sudėties dvigubuosius sulfatus $KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$.

Chromo(VI) junginiai. Gamtoje randamas krokoitas $PbCrO_4$. Žinoma daug chromo(VI) junginių: oksidas CrO_3, peroksidas CrO_5, chromatai $[CrO_4]^{2-}$, dichromatai $[Cr_2O_7]^{2-}$, taip pat raudonas peroksochromatas $M^I_3[CrO_8]\cdot nH_2O$, kuris yra patvaresnis negu mėlynasis peroksochromatas $K_2[Cr_2O_{12}]\cdot nH_2O$.

Kalio peroksochromatas K_3CrO_8 gaunamas 0 °C temperatūroje veikiant 30 % koncentracijos vandenilio peroksidu CrO_3 ir KOH mišinį arba kalio chromatų tirpalus koncentruoto KOH terpėje. Susidaro prizminiai kristalai, kurie yra patvarūs sausame ore, esant 178 °C, sprogsta, o rūgščiuosiuose tirpaluose skyla:

$$2K_3CrO_8 + H_2O \rightarrow 2K_2Cr_2O_7 + 2KOH + \tfrac{1}{2} O_2.$$

Chromo(VI) oksidas CrO_3 (chromato rūgšties anhidridas) ($\Delta G_s^0 = -505$ kJ/mol) gaunamas veikiant kalio arba natrio chromatus arba dichromatus koncentruota sulfato rūgštimi. Chromatinės rūgšties anhidridas yra ore tyžtančios, ortorombinės struktūros, raudonos spalvos, 2,800 g/cm^3 tankio prizmės, kurios lydosi 197 °C temperatūroje. CrO_3 gerai tirpsta vandenyje, 550 °C temperatūroje termiškai skyla, su rūgštimis sudaro raudonos spalvos chromilo CrO_2X_2 junginius. Chromo(VI) oksidas yra stiprus oksidatorius. Jis yra toksiškas.

Vandenyje CrO_3 sudaro geltonos arba raudonos spalvos tirpalą, kuriame būna H_2CrO_4 rūgštis, sudaranti $[Cr_2O_7]^{2-}$ arba $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ jonus – nelygu kokia jos koncentracija ir polikondensacijos laipsnis.

Chromatus, turinčius $[CrO_4]^{2-}$ ir $[Cr_2O_7]^{2-}$ anijonus, sudaro vienvalenčiai ir dvivalenčiai metalų katijonai. Dažniausiai naudojamas kalio chromatas K_2CrO_4 ir dichromatas $K_2Cr_2O_7$. Iš vandeninių tirpalų jie išsiskiria būdami bevandeniai ir naudojami kalibruotiems oksidatorių tirpalams gaminti. Chromatai ir dichromatai yra toksiški, naudojami kaip oksidatoriai rūgštinėje terpėje. Parūgštinus chromatų vandeninius tirpalus, jų geltona spalva pereina į oranžinę, nes vyksta chromatų polikondensacija

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Susidaro dichromatas arba trichromatas.

Kalio chromato geltonos spalvos, rombiniai, bipiramidiniai, 2,732 g/cm^3 tankio, gerai tirpstantys vandenyje kristalai yra oksidatorius.

Natrio chromatas sudaro kristalo hidratus, kurių sudėtis priklauso nuo temperatūros:

$$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O \xrightarrow{20\ ^\circ C} Na_2CrO_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{26\ ^\circ C} Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O \xrightarrow{62,8\ ^\circ C} Na_2CrO_4.$$

2.1.9. MANGANAS, Mn

Atominis skaičius 25; atominė masė 54,94; valentiniai elektronai $4s^2 3d^5$; kiekis Žemės plutoje 0,106 % masės; jonizacijos potencialas 717 kJ/mol; neigiamasis elektringumas 1,5; jono(II) spindulys 0,067 nm; tankis 7,430 g/cm^3; lydymosi temperatūra 1244 °C.

Mangano mineralą piroliuzitą MnO_2 žinojo jau senovės graikai. Jis buvo randamas netoli Magnezijos miesto. K. Šelė 1774 metais įrodė, kad piroliuzite yra nežinomas elementas. J. Ganas iš jo tais pačiais metais išgavo manganą.

Manganas gamtoje randamas piroliuzito MnO_2, hausmanito $MnO \cdot Mn_2O_3$, braunito Mn_2O_3, manganito MnOOH, rodochrozito $MnCO_3$ ir kt. mineraluose.

Manganui gauti daug deguonies turintys piroliuzito ir braunito mineralai iškaitinami, iki susidarys hausmanitas:

$$6MnO_2 \xrightarrow{580\div620\ ^\circ C} 3Mn_2O_3 \xrightarrow{950\div1100\ ^\circ C} 2Mn_3O_4.$$

Susidaręs Mn_3O_4 redukuojamas aliumotermiškai:

$$3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Mn + 4Al_2O_3 + 2360,3\ kJ.$$

Taip gautas manganas yra 94÷96 % grynumo. Manganas gryninamas jį termiškai distiliuojant vakuume, o vėliau perlydant argono atmosferoje.

Kompaktinis mangano metalas yra pilkos spalvos. Jis sudaro α-Mn, patvarų žemesnėje kaip 730 °C temperatūroje, β-Mn, patvarų 740÷1100 °C temperatūroje, γ-Mn, patvarų 1100÷1160 °C temperatūroje ir δ-Mn patvarų 1160÷1244 °C temperatūroje. Manganas su kitais metalais sudaro daug lydinių. Feromangano lydinyje yra 60÷90 % Mn, o manganiniame pliene – 12÷15 % Mn. Grynas manganas dėl pasyvacijos chemiškai nėra labai aktyvus. Su kambario temperatūros vandeniu manganas nereaguoja, bet skaido verdantį vandenį, sudarydamas $Mn(OH)_2$. Įkaitinti mangano milteliai sąveikauja su fluoru, chloro dujomis, siera, azotu, siliciu, fosforu.

Manganas naudojamas feromangano lydiniams gauti, kaip legiruojantysis priedas gaminant ketų, spalvotųjų metalų lydinius, taip pat metalų dangoms ir jo junginiams gauti.

Mn(I), Mn(III), Mn(V) ir Mn(VI) junginių žinoma mažai. Gausu yra mangano(II), Mn(IV) ir Mn(VII) junginių. Mangano(II) junginiai yra joniniai, mangano(IV) – amfoteriniai, o Mn(VI) ir Mn(VII) junginiai – rūgštiniai. Mangano(II) junginiai turi reduktorių savybių, o aukštesnio oksidacijos laipsnio mangano junginiai yra oksidatoriai.

Mangano(I) junginių žinoma nedaug. Iš jų svarbesni yra $M^I_5[Mn(CN)_6]$ ir $M^I_2[Mn(CN)_3]$ kompleksiniai cianidai.

$$3Na_4[Mn(CN)_6]+Al+4NaOH+2H_2O \rightarrow 3Na_5[Mn(CN)_6]+Na[Al(OH_2)_2(OH)_4];$$

$$3Na_5[Mn(CN)_6] + 15K \rightarrow 3K_5[Mn(CN)_6] + 15Na.$$

Kalio heksaciano manganatas(I) sudaro bespalvius, vandenyje mažai tirpstančius kristalus. Ore tie kristalai oksiduojasi lėtai, o vandeniniuose tirpaluose greitai.

Mangano(II) junginių yra labai daug. Juose manganas būna Mn^{2+} katijonu arba $[Mn(OH)_4]^{2-}$, $[Mn(OH)_6]^{4-}$, $[MnX_3]^-$, $[MnX_4]^{2-}$, $[MnX_6]^{4-}$ (kur X – halogenidas, CN^-, SCN^-) anijonų pavidalo. Mangano(II) jonų valentiniame sluoksnyje yra $3d^5$ elektronai. Junginiai yra paramagnetiški, patvarūs, silpnai rausvos spalvos, turi joninį pobūdį. Priklausomai nuo tirpalo terpės stiprūs oksidatoriai manganą(II) oksiduoja iki MnO_2 (neutralioje terpėje), MnO_4^{2-} (šarminėje) ir MnO_4^- (rūgštinėje terpėje).

Mangano hidroksido, karbonato, oksalato, fosfato savybės panašios į analogiškų magnio junginių savybes. Pagal atsparumą oksidacijai rūgštinėje terpėje, lengvą oksidaciją šarminėje terpėje ir polinkį sudaryti kompleksinius jonus mangano(II) junginių savybės atitinka geležies(II) junginių savybes. Mangano(II) kompleksuose ligandais būna amoniakas, etilendiaminas, tiocianido, cianido, oksalato, amoniako molekulės ir kiti jonai.

Mangano(II) oksidas MnO ($\Delta G_s^0 = -363$ kJ/mol) randamas gamtoje žalių, smulkių, kubinių (tankis 5,180 g/cm^3) manganozito mineralų pavidalu. Jis sintetinamas dehidratuojant mangano(II) hidroksidą ir termiškai skaidant oksalatą MnC_2O_4, nitratą $Mn(NO_3)_2$ ir karbonatą, taip pat redukuojant vandeniliu, anglimi arba CO dujomis MnO_2, Mn_2O_3 ir Mn_3O_4.

Mangano(II) oksidas yra žali, kubiniai, NaCl tipo, 5,091 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 1780 °C temperatūroje. Oksidas menkai tirpsta vandenyje, turi bazinių savybių ir su rūgštimis sudaro mangano(II) druskas. Kaitinamas ore MnO oksiduojasi:

$$6MnO \xrightarrow{200\div300\ ^\circ C} 6MnO_2 \xrightarrow{580\div620\ ^\circ C} 3Mn_2O_3 \xrightarrow{850\div1000\ ^\circ C} 2Mn_3O_4.$$

Veikiamas chloru MnO virsta Mn_2O_3 ir $MnCl_2$ mišiniu.

MnO naudojamas kaip katalizatorius sintetinant CH_4 iš CO ir H_2 ir acto rūgštį verčiant acetonu.

Mangano(II) hidroksidas $Mn(OH)_2$ ($\Delta G_s^0 = -617$ kJ/mol) gamtoje randamas kaip trigoninės struktūros mineralas pirochroitas. Jis sintetinamas veikiant mangano(II) druskas šarmų tirpalais. Sudaro gelinės struktūros, baltos spalvos nuosėdas, netirpstančias vandenyje ir turinčias silpnų bazių savybių. Oro deguonis jį oksiduoja iki MnOOH, $MnMnO_3$ arba $Mn[HMnO_3]_2$, H_2MnO_3, MnO_2, Mn_3O_4. $Mn(OH)_2$ oksiduoja vandenilio peroksidas, chloras, bromas, šarminių metalų hipochloritai ir kiti oksidatoriai.

Beorėje erdvėje $Mn(OH)_2$ su šarmais sudaro $M^I_2[Mn(OH)_4]$. Pro $Mn(OH)_2$ ir NaOH 30 °C temperatūros tirpalą leidžiant deguonies dujas, susidaro $Na_3[Mn(OH)_6]\cdot 2{,}5H_2O$ ir $Na_3[Mn(OH)_6]\cdot 5H_2O$. Veikiant $Mn(OH)_2$ tirpalą Na_2S, susidaro MnS nuosėdos.

Mangano(II) fluoridas MnF_2 ($\Delta G_s^0 = -805$ kJ/mol) gaunamas kaitinant mangano miltelius HF atmosferoje. Laikant eksikatoriuje virš koncentruotos H_2SO_4 $MnCO_3$ tirpalus su HF rūgštimi, susidaro $MnF_2\cdot 4H_2O$, kuris dehidratuojasi 50 °C temperatūroje. Bevandenis MnF_2 yra rausvi, tetragoniniai, 3,920 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 929,5 °C temperatūroje. Jis menkai tirpsta vandenyje ir hidrolizuojasi. Veikiant MnF_2 amonio fluorido tirpalu, susidaro rausvos spalvos $(NH_4)_2[MnF_4]$.

Žinomi $K[MnF_3]$ ir $K_2[MnF_4]$ mažai patvarūs kompleksiniai fluoridai.

Mangano(II) chloridas $MnCl_2$ ($\Delta G_s^0 = -440$ kJ/mol) gaunamas veikiant mangano miltelius sausu chloru, mangano oksidą MnO arba karbonatą $MnCO_3$ sausomis HCl dujomis, taip pat dehidratuojant $MnCl_2\cdot nH_2O$ (kai n = 2, 4, 6) HCl dujų srovėje.

Bevandenis mangano(II) chloridas yra rausvos spalvos, trigoniniai arba heksagoniniai, ore tyžtantys, 2,977 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 650 °C temperatūroje. Jie gerai tirpsta vandenyje ir hidrolizuojasi, šildomi oro deguonimi oksiduojasi sudaro Mn_3O_4. Mangano(II) chloridas su daugelio elementų chloridais sudaro dvigubąsias druskas ir jų kristalohidratus: su amoniaku jis sudaro amoniakatus $[Mn(NH_3)_n]Cl_2$ (kai n = 1, 2, 6).

Mangano(II) chlorido heksahidratas $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ iš sočiųjų vandeninių tirpalų išsiskiria –21 °C temperatūroje ir dehidratuojasi stadijomis, sudarydamas tetrahidratą (–2 °C), dihidratą (57 °C), monohidratą (150 °C) ir bevandenį $MnCl_2$ (190 °C). Jų vandeniniai tirpalai yra rausvos spalvos ir gaunami tirpinant mangano miltelius, mangano karbonatą, oksidą ir hidroksidą druskos rūgštyje.

Mangano(II) sulfidas MnS (ΔG_s^0 = –218 kJ/mol) sudaro tris skirtingų savybių modifikacijas. Jo patvari α-MnS kubinė modifikacija gamtoje randama kaip mineralas alabandinas. Jis sintetinamas kietas mangano druskas lydant su siera ir anglimi, MnO, $Mn(OH)_2$ arba $MnCO_3$ veikiant H_2S dujomis.

Mangano sulfido α-MnS modifikacija yra žali, kubiniai, 3,900 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 1615 °C temperatūroje.

Mangano karbonatas $MnCO_3$ (ΔG_s^0 = –817 kJ/mol) gamtoje randamas mineralo rodochrozito pavidalu. Sintetinamas karštus (160 °C) natrio karbonato arba natrio vandenilio karbonato tirpalus beorėje aplinkoje veikiant mangano(II) chloridu. Bevandenis mangano(II) karbonatas yra trigoninės arba romboedrinės struktūros rausvi (izomorfiški $CaCO_3$, $FeCO_3$ ir $ZnCO_3$), 3,125 g/cm^3 tankio kristalai, kurie menkai tirpsta vandenyje, kaitinami skyla 70÷330 °C temperatūroje, sudarydamas MnO ir Mn_3O_4 oksidų mišinį.

Mangano(II) sulfatas $MnSO_4 \cdot H_2O$ gaunamas šildant MnO_2 ir anglies mišinį koncentruotoje sulfato rūgštyje, taip pat redukuojant MnO_2 geležies(II) sulfatu. Monohidratas yra bespalviai, monokliniai, 3,190 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 700 °C temperatūroje. Žinomi mangano(II) sulfato kristalohidratai su 1, 2, 5 ir 6 vandens molekulėmis, taip pat dvigubieji sulfatai $M^I_2 \cdot Mn(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, kur n = 2, 4, 6, 12.

Mangano(II) sulfatas dehidratuojasi stadijomis:

$$MnSO_4 \cdot 7H_2O \xrightarrow{9\ ^\circ C} MnSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{27\ ^\circ C} MnSO_4 \cdot 4H_2O \xrightarrow{43\ ^\circ C}$$

$$MnSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{60 \div 100\ ^\circ C} MnSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{152 \div 230\ ^\circ C} MnSO_4.$$

Mangano(II) cianidas $Mn(CN)_2$ gaunamas mangano(II) druskų tirpalus veikiant kalio cianidu. Jo iš vandens nepavyksta išskirti grynu pavidalu. Esant

kalio cianido pertekliui, susidaro kompleksiniai cianidai, turintys $[Mn(CN)_4]^{2-}$ ir $[Mn(CN)_6]^{4-}$ anijonų.

Žinoma heksacianomanganato(II) rūgštis $H_4[Mn(CN)_6]$, kuri gaunama $Pb_2[Mn(CN)_6]$ suspensiją veikiant H_2S. Išgarinus vandeninius tirpalus, gaunami bespalviai, nepatvarūs $H_4[Mn(CN)_6]$ kristalai. Jos druskos heksacianomanganatai(II) yra patvaresnės. Tokios druskos gaunamos 70÷80 °C temperatūroje MnO, $MnCO_3$, $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ veikiant kalio cianido pertekliumi. Susidaro oksidacijai neatsparūs violetiškai mėlyni $K_4[Mn(CN)_6]{\cdot}3H_2O$ kristalai.

Mangano(II) tiocianidas $Mn(SCN)_2{\cdot}4H_2O$ susidaro garinant (< 15 °C) $MnCO_3$ ir HSCN tirpalą arba bario tiocianidą veikiant mangano(II) sulfatu.

Mangano(II) tiocianidas sudaro žalius kristalus, kuriuos dehidratuojant iki $Mn(SCN)_2{\cdot}3H_2O$ gaunami žaliai geltoni, ortorombiniai, plokštelių pavidalo kristalai. Dihidratas $Mn(SCN)_2{\cdot}2H_2O$ sudaro geltonus heksagoninius kristalus, o 160 °C temperatūroje susidaro geltona bevandenė druska. Kaitinama bevandenė $Mn(SCN)_2$ druska skyla:

$$3Mn(SCN)_2 \rightarrow Mn_3C+(CN)_2+3CS_2+2N_2.$$

Su šarminių metalų ir amonio tiocianidais mangano(III) tiocianidas sudaro $M^I_4[Mn(SCN)_6]{\cdot}nH_2O$ acido kompleksinius junginius.

Mangano(II) acetatas $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ gaunamas koncentruotame acto rūgšties tirpale tirpinant mangano(II) karbonatą. Susidaro rausvi, monokliniai, 1,590 g/cm^3 tankio mangano(II) acetato kristalai. Mangano(II) nitratą veikiant ledine acto rūgštimi, gaunami balti 1,750 g/cm^3 tankio bevandenio mangano(II) acetato kristalai, kurie ore lengvai oksiduojasi. Bevandenis ir kristalohidratinis mangano(II) acetatas gerai tirpsta vandenyje ir hidrolizuojasi. Jis naudojamas kaip katalizatorius, verčiant acetaldehidą acto rūgštimi.

Mangano(III) junginių žinoma daug. Jie sudaro Mn^{3+} katijoną ir $[Mn_2O_4]^{2+}$, $[MnO_3]^{3-}$, $[MnO_2]^-$, $[Mn(OH)_6]^{3-}$, $[MnX_4]^-$, $[MnX_6]^{3-}$ ir kt. anijonus. Mangano(III) katijonas yra nepatvarus, turi oksidatoriaus savybių ir polinkį sudaryti kompleksus. Junginiai, turintys Mn^{3+} katijoną, vandenyje hidrolizuojasi ir disproporcionuoja:

$$2Mn^{3+} + 4H_2O \rightarrow 2MnOOH + 6H^+ \rightarrow MnO_2 + Mn(OH)_2.$$

Mangano(III) junginiai gaunami chloru, permanganatu ar anodiškai oksiduojant mangano(II) junginius arba redukuojant mangano aukštesniojo oksidacijos laipsnio junginius. Svarbūs mangano(III) junginiai yra: Mn_2O_3, jo hidratas MnOOH, manganitas $Mn[Mn_2O_4]$, halogenidai, sulfatas, alūnai, acetatas ir kai kurie kompleksiniai junginiai. Tie junginiai savo savybėmis – polinkiu hidrolizuotis, sudaryti kompleksinius jonus ir oksiduoti kitas medžiagas – yra panašūs į geležies(III) junginius.

Mangano(III) oksidas Mn_2O_3 ($\Delta G_s^0 = -880$ kJ/mol) gamtoje randamas kubinės struktūros braunito mineralo pavidalu. Jis sudaro α- ir γ-Mn_2O_3 modifikacijas. Mangano(III) oksidas yra paramagnetinė, rudai juodos spalvos, 4,570 g/cm^3 tankio medžiaga, kuri susidaro kaitinant ore 950÷1100 °C temperatūroje Mn_3O_4. Jis nepatvarus ir praskiestuose sulfato ir nitrato rūgščių tirpaluose grįžtamai disproporcionuoja:

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O,$$

$$Mn_2O_3 + 2HNO_3 \rightarrow MnO_2 + Mn(NO_3)_2 + H_2O.$$

Veikiamas SO_2 dujomis Mn_2O_3 sudaro MnS, $MnSO_4$ ir MnS_2O_6. Kaitinant mangano(III) oksidą vandenilio atmosferoje, gaunamas metalinis manganas. Aukštoje temperatūroje kaitinant Mn_2O_3 su metalų oksidais, gaunami špinelio $M^{II}[Mn_2O_4]$ arba perovskito $M^{III}[Mn^{III}O_3]$ tipo manganitai. Špinelio tipo manganitus sudaro Zn, Cd, Co, Ni, Mn, o perovskito tipo – La, Nd, Dy ir kt. lanatanoidai.

Mangano(III) hidroksidas $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ arba MnOOH gamtoje randamas mineralo manganito pavidalu. Sintetinamas veikiant $MnCO_3$ suspensiją dujiniu chloru arba kalio permanganatu:

$$8MnCO_3 + 2KMnO_4 + 6H_2O \rightarrow 10MnOOH + 2KOH + 8CO_2.$$

Mangano(III) oksohidroksidas MnOOH yra pilki paramagnetiniai, monoklininiai, 4,335 g/cm^3 tankio kristalai, kurie dehidratuojasi 365÷400 °C temperatūroje. Stiprių rūgščių tirpaluose MnOOH disproporcionuoja:

$$2MnOOH + 2HNO_3 \rightarrow MnO_2 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Veikiant MnOOH organinėmis (oksalo, vynine, saliciline ir kt.) rūgštimis, susidaro patvarios mangano(III) druskos.

Žinomi $M^I[MnO_2]$ sudėties manganitai ir hidroksomanganitai, pavyzdžiui, $Na_4[Mn(OH)_7] \cdot 5H_2O$.

Mangano(III) fluoridas MnF_3 gaunamas tiesiogiai sintetinant arba veikiant difluoridą fluoru.

Mangano trifluoridas sudaro monokliniuius, raudonos spalvos 3,540 g/cm^3 tankio kristalus, kurie lydosi 1077 °C temperatūroje.

Trifluoridas tirpsta šaltame vandenyje neskildamas, ir sudaro koncentruotus tirpalus. Praskiestuose šiltuose tirpaluose jis hidrolizuojasi ir skyla, sudarydamas HF, MnF_2 ir MnOOH. Kaitinamas mangano trifluoridas sąveikauja su siera, fosforu, arsenu, siliciu, boru, vandeniliu, fosforo trichloridu, anglies tetrachloridu ir sudaro MnF_2. Su šarminių metalų fluoridais mangano trifluoridas sudaro $M^I[MnF_4]$, $M^I{}_3[MnF_6]$ sudėčių kompleksinius fluoridus.

Mangano(III) chloridas $MnCl_3$ gaunamas rudų kristalinių nuosėdų pavidalu. Jos nusėda įdėjus CCl_4 į žalią suspensiją, susidarančią –70 °C temperatūroje maišant MnO_2, HCl ir eterį arba –100 °C temperatūroje $Mn(CH_3COO)_3$ veikiant koncentruotu HCl tirpalu.

Mangano trichloridas gerai tirpsta vandenyje ir organiniuose tirpikliuose, –40 °C temperatūroje skyla į $MnCl_2$ ir Cl_2, labai nepatvarus vandeniniuose tirpaluose. Jo acido druskų kompleksai su šarminių metalų chloridais yra patvaresni.

Mangano(III) sulfatas $Mn_2(SO_4)_3$ gaunamas 130 °C temperatūros koncentruotoje sulfato rūgštyje šildant MnO_2:

$$4MnO_2 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Mn_2(SO_4)_3 + 6H_2O + O_2.$$

Mangano(III) sulfatas yra higrososkopiški, tamsiai žali, 3,240 g/cm^3 tankio kristalai. Sausame ore jis yra patvarus, stiprus oksidatorius, skyla 300 °C temperatūroje ir sudaro $MnSO_4$, SO_3 ir O_2.

Mangano(III) rūgštus sulfatas $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot (4 \div 8)H_2O$ arba $H[Mn(SO_4)_2] \cdot {}^n/_2\, H_2O$ susidaro rudų kristalų pavidalu, o aukštesnėje kaip 150 °C temperatūroje virsta neutraliu $Mn_2(SO_4)_3$ sulfatu:

$$2H[Mn(SO_4)_2] \cdot {}^n/_2\, H_2O \rightarrow Mn_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + nH_2O.$$

Mangano(III) sulfatas su šarminių metalų ir amonio sulfatais sudaro alūnus.

Mangano(IV) junginiai. Žinomi mangano(IV) junginiai, kuriuose būna Mn^{4+} katijonas ir $[MnO_3]^{2-}$, $[MnF_5]^-$, $[MnF_6]^{2-}$ $[MnCl_6]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{2-}$ ir kt. anijonai. Iš žinomų mangano(IV) junginių patvariausi ir svarbiausi yra MnO_2 ir MnS_2, kurie randami gamtoje mineralų pavidalu.

Vandenyje mangano(IV) katijonas Mn^{4+} yra nepatvarus. Jis susidaro hidratuojantis mangano(IV) oksidui. Katijonas turi amfoterinių savybių ($J = 4/0{,}053 = 75{,}47\ nm^{-1}$). Jis susidaro ir rūgštinėje, ir šarminėje terpėse, oksiduojant mangano žemesniojo ir redukuojant aukštesniojo oksidacijos laipsnio junginius.

Mažai patvarūs yra MnF_4 ir $MnCl_4$ junginiai; sudaryti $[MnF_5]^-$, $[MnCl_5]^-$ arba $MnF_6]^{2-}$ ir $[MnCl_6]^{2-}$ kompleksai yra patvaresni.

Mangano(IV) oksidas MnO_2 ($\Delta G_s^0 = -465$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo α-MnO_2 kriptomelano, β-MnO_2 piroliuzito, γ-MnO_2 ramzdelito ir δ-MnO_2 formų. Jis sintetinamas ore 195÷300 °C temperatūroje kaitinant mangano(II) nitratą, šarminėje terpėje Cl_2, Br_2, M^+OCl oksidatoriais oksiduojant praskiestus $Mn(NO_3)_2$ ir $Mn(CH_3COO)_2$ vandeninius tirpalus, hidrolizuojant

mangano(IV) druskas, skaidant $HMnO_4$, redukuojant $KMnO_4$ šarminiame tirpale.

Tirpaluose, be MnO_2, susidaro ir $MnO_2 \cdot nH_2O$ hidratai. Mangano(IV) oksidas sudaro juodos spalvos, kietus, paramagnetinius miltelius arba granules. Jis turi oksidatoriaus ir reduktoriaus savybių:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$

$$MnO_2 + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2.$$

Mangano(IV) oksidas oksiduoja H_2, H_2S, C, CO, SO_2, HCl rūgštinėje terpėje ir lydomas redukuoja KNO_3 + K_2CO_3 mišinį. Dalyvaujant šarmams, MnO_2 oksiduoja oro deguonis. Vakuume 600 °C temperatūroje kaitinamas MnO_2 skaidosi į Mn_2O_3 ir deguonį, 1000 °C temperatūroje sudaro Mn_3O_4 ir deguonį, o 1300 °C temperatūroje – MnO ir deguonį. Ore 580÷620 °C temperatūroje kaitinamas MnO_2 sudaro Mn_2O_3, o 950÷1100 °C temperatūroje – Mn_3O_4.

Termiškai skaidant $KClO_3$, $KMnO_4$, H_2O_2, NaOCl, mangano(IV) oksido milteliai vaidina katalizatoriaus vaidmenį. Mangano(IV) oksido priedas pašalina žalią stiklo spalvą. Jis naudojamas kaip pigmentas gaminant glazūras ir emalius. Smulkūs MnO_2 milteliai arba jo koloidas yra chloro, sieros(IV) oksido, bario, aliuminio, sidabro ir kalio druskų adsorbentas. Jis naudojamas kaip depolizatorius gaminant Leklanšė elementus.

Manganitai $M^I_2[Mn_2O_5]$. Jie susidaro sąveikaujant hidratuotam MnO_2 su stipriais šarmais, taip pat termiškai skaidant (VI) ir (VII) manganatus:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{600\,^\circ C} K_2Mn_2O_5 + \tfrac{3}{2}\,O_2.$$

Žinomi $M^I_2[MnO_3]$, $M^I_2[Mn_2O_5]$, $M^I_2[Mn_3O_7]$, $M^I_2[Mn_5O_{11}]$ ir kiti manganitai.

Mangano tetrafluoridas MnF_4 kietu pavidalu neišskirtas. Jis susidaro vandeniniuose tirpaluose sąveikaujant MnO_2 ir koncentruotos vandenilio fluorido rūgšties tirpalui. Jis yra stiprus oksidatorius, su šarminių metalų fluoridais sudaro daugiau ar mažiau patvarius pentafluoro- arba heksafluoromanganato(IV) kompleksus.

Mangano(IV) chloridas $MnCl_4$ gaunamas 0 °C temperatūroje mangano(IV) oksidą veikiant acetilchloridu:

$$MnO_2 + 4CH_3COCl \rightarrow MnCl_4 + (2CH_3CO)_2O.$$

Bevandenis $MnCl_4$ yra juodos nuosėdos, turinčios $MnCl_2$ priemaišų, nes $MnCl_4$ kristalai nepatvarūs ir esant – 10 °C skyla.

Su šarminių metalų chloridais $MnCl_4$ sudaro heksachlormanganatų(IV) $[MnCl_6]^{4-}$ vidutinio patvarumo kompleksus. Svarbesnis yra $K_2[MnCl_6]$, kuris gaunamas reakcija:

$$Ca[MnO_4]_2 + 4KCl + 16HCl \rightarrow 2K_2[MnCl_6] + CaCl_2 + 8HCl + 3Cl_2.$$

Susidaro nepatvarūs raudonos spalvos kristalai, skylantys į $MnCl_2$, Cl_2 ir KCl.

Mangano disulfidas MnS_2 gamtoje randamas mineralo gauerito pavidalu. Tai rudai raudoni arba juodai rudi, heksagoniniai, 3,710 g/cm^3 tankio kristalai. Sintetinamas gaunamas vandens tirpale užlydytoje ampulėje 160÷170 °C temperatūroje kaitinant $MnSO_4$ ir šarminių metalų polisulfidų mišinį. Susidaro paramagnetiniai milteliai, kurie yra patvarūs sausame ore.

Mangano(IV) sulfatas $Mn(SO_4)_2$ susidaro reakcijomis:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

$$MnSO_4 + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Mn(SO_4)_2 + PbSO_4 + 2H_2O.$$

Tirpinant juodus $Mn(SO_4)_2$ kristalus šaltame 40÷70 % H_2SO_4 tirpale, gaunamas rudos spalvos tirpalas, kurį skiedžiant susidaro $Mn_2(SO_4)_3$ ir išsiskiria deguonis.

Mangano(IV) sulfatas sudaro dvigubus $Mn(SO_4)_2 \cdot Mn(HSO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ir $6Mn(SO_4)_2 \cdot 4MnSO_4 \cdot 5K_2SO_4$ sulfatus.

Mangano(VI) junginių yra nedaug. Iš jų svarbesni yra MnO_3, manganato(VI) rūgštis H_2MnO_4 ir jos druskos.

Mangano(VI) oksidas MnO_3 yra manganato(VI) rūgšties anhidridas. Jis gaunamas šildant žalią $KMnO_4$ ir koncentruotos sulfato rūgšties tirpalą, o susidariusio MnO_3 raudonus ar violetinius garus surenkant. Gaunama tamsiai raudonos spalvos būdingo kvapo masė, sukelianti kosulį. Esant 50 °C, ji skyla ir sudaro MnO_2 ir deguonį.

Mangano(VI) oksidas, ištirpęs vandenyje, sudaro $HMnO_4$ ir MnO_2, o tirpdamas šarmuose sudaro žalios spalvos manganatus $M^I_2[MnO_4]$.

Manganatai(VI) $M^I_2[MnO_4]$. Žinomi šarminių metalų manganatai. Jie gaunami lydant mangano(II) druskas arba MnO_2 su oksidatorių ($KOH+KNO_3$), ($KOH+ KClO_3$), ($Na_2CO_3+ KNO_3$), ($Na_2CO_3 + KClO_3$) mišiniais. Šarminių metalų manganatai(VI) šarminėje terpėje žemoje temperatūroje yra patvarūs. Jie yra žalios spalvos, paveikti praskiestomis rūgštimis arba pašildyti skyla, vandenyje disproporcionuoja:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH.$$

Manganatai(VI) oksiduoja sierą, H_2S, SO_2, $FeSO_4$ ir redukuoja chlorą. Svarbus yra kalio manganatas(VI) K_2MnO_4, kuris sudaro tamsiai žalius krista-

lus, tirpsta vandenyje ir praskiestuose šarmų tirpaluose. Vandenyje jis disproporcionuoja.

Mangano(VII) junginiai. Juose mangano atomo valentinis sluoksnis turi argono elektronų konfigūraciją. Manganas(VII) sudaro Mn_2O_7 oksidą (permanganato rūgšties anhidridą), permanganato rūgštį $HMnO_4$ ir šarminių metalų M^IMnO_4 sudėties manganatus(VII).

Mangano(VII) oksidas Mn_2O_7 ($\Delta G_s^0 = -544$ kJ/mol) yra tamsiai žali, patvarūs (–5 °C) kristalai, kurie neskildami tirpsta koncentruotoje acto rūgštyje. Kristalai lengvai suskystėja ir sudaro 2,396 g/cm^3 tankio žalsvą skystį, kuris aukštesnėje kaip 10 °C temperatūroje sprogsta, sudarydamas MnO_2 ir deguonį. Jis užsidega susilietęs su organinėmis medžiagomis.

Permanganato rūgštis $HMnO_4$ egzistuoja tik šaltuose vandeniniuose tirpaluose. Ji susidaro $Ba(MnO_4)_2$ veikiant sulfato rūgštimi. Juose išsilaiko iki 20 % koncentracijos. Esant didesnei $HMnO_4$ tirpalo koncentracijai, ji skyla, sudarydama MnO_2, H_2O ir deguonį.

Permanganato rūgštis yra stiprus oksidatorius, ypač rūgščiuosiuose tirpaluose. Jos druskos M^IMnO_4 – permanganatai taip pat yra stiprūs oksidatoriai.

Chemijos praktikoje svarbus yra kalio permanganatas. Tai purpuro spalvos, 2,703 g/cm^3 tankio, ortorombinės prizmės. Kalio permanganatas yra patvarus, izomorfinis su $KClO_4$, $BaSO_4$, $BaCrO_4$ ir t. t. Jis gerai tirpsta vandenyje, yra stiprus oksidatorius. Rūgštinėje terpėje kalio permanganatas oksiduoja HCl, H_2S, SO_2, $FeSO_4$, $H_2C_2O_4$, HCOOH, HNO_2, H_3AsO_3, H_2O_2 ir t. t. Tuo metu jis redukuojasi:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Šarminėje terpėje permanganato jonas redukuojasi į MnO_4^{2-} joną

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-},$$

o neutralioje terpėje – į MnO_2:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4HO^-.$$

2.1.10. PLATINA, Pt

Atominis skaičius 78, atominė masė 195,05, valentiniai elektronai $6s^15d^9$, kiekis Žemės plutoje 0,000001 %, jonizacijos potencialas 858,8 kJ/mol, jono(II) spindulys 0,08 nm, tankis 21,46 g/cm^3; lydymosi temperatūra 1772 °C.

Platina gauta 1735 m. ir pavadinta ispanų kalba mažybiniu sidabro vardu (isp. *plata* – sidabras). Gryna platina gauta 1845 metais. Platina sudaro gamtinius įvairius (feroplatinos, kupferplatinos, nikelio, paladžio, iridžio ir kt.) metalų lydinius, taip pat sulfidų ir arsenidų mineralus. Platina sudaro polikseno (Pt),

nevjenskito (osmio–iridžio platina), sperilito $PtAs_2$, kuperito PtS, bregito (Pt,Pd,Ni)S ir kitus mineralus. Poliksenas yra gryniausias kubinės struktūros, 15,0 g/cm^3 tankio, sidabro baltumo arba šviesiai pilkas platinos mineralas.

Iš rūdų platina išskiriama hidrometalurginiu būdu tirpinant karališkojo vandens tirpale:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O.$$

Iš kompleksinės heksachloroplatinos(IV) rūgšties metalinė platina išskiriama redukuojant $FeSO_4$ arba metaliniu cinku:

$$H_2[PtCl_6] + 4FeSO_4 + 14KOH \rightarrow Pt + 4Fe(OH)_3 + 4K_2SO_4 + 6KCl + 2H_2O,$$

$$H_2[PtCl_6] + 3Zn \rightarrow Pt + 3ZnCl_2 + H_2.$$

$Fe(OH)_3$ nuo platinos miltelių atskiriamas tirpinant jį praskiestoje druskos rūgštyje. Heksachloroplatinos(IV) rūgštį veikiant CO dujomis, susidaro raudonos spalvos platinos koloidinis tirpalas, kuris laikomas ilgiau virsta juodais platinos milteliais. Platinos koloidinis tirpalas susidaro redukuojant $H_2[PtCl_6]$ alavo(II) chloridu:

$$H_2[PtCl_6] + SnCl_2 \rightarrow Pt + H_2[SnCl_6] + 2HCl.$$

Platiną galima gauti kaitinant platinos sulfidą vandenilio atmosferoje. Platina gryninama ištirpinant ją karališkojo vandens tirpale, nusodinant amonio chloridu $(NH_4)_2[PtCl_6]$, o paskui termiškai skaidant.

Platina yra sunkus, sidabro baltumo metalas. Ji lydosi su stiklu, nes turi tokį pat terminės plėtros koeficientą. Platina sudaro daug lydinių su alavu, švinu, variu, sidabru, auksu, iridžiu, paladžiu, geležimi, kobaltu, nikeliu, cinku ir kt. Pro įkaitintą platinos struktūrą lengvai difunduoja vandenilis. Kitoms dujoms platina nelaidi. Platina chemiškai inertiškas metalas. Iš visų platinoidų platina yra inertiškiausia deguonies atžvilgiu kambario temperatūroje. Kaitinama platina reaguoja su siera, fosforu, arsenu, stibiu, siliciu, šviežiai susidariusia (iš organinių medžiagų) anglimi ir boru. Su platina reaguoja chloro ir fluoro dujos, taip pat šarminiai oksidatoriai: $(KOH+KNO_3)$, $(K_2CO_3+KNO_3)$, $(KOH+KClO_3)$, $(NaOH + Na_2O_2)$ mišiniai.

Dėl didelio cheminio patvarumo aukštoje temperatūroje ir didelio cheminio inertiškumo platina įvairiose žmogaus veiklos srityse plačiai naudojama ir gryna, ir jos lydiniai.

Junginiai. Žinoma labai daug platinos(II) ir platinos(IV) junginių ir nedidelis skaičius platinos(I) ir platinos(III) junginių. Platina sudaro labai daug kompleksinių junginių.

Iš dvivalentės platinos junginių svarbesni yra PtO, PtF_2, $PtCl_2$, $Pt(CN)_2$, PtS, $H_2[PtCl_4]$, $H_2[Pt(CN)_4]$, $M^I_2[PtX_4]$, $M^I[Pt(NH_3)Cl_3]$ ir kt.

Iš trivalentės platinos junginių svarbesni yra $Pt_2O_3 \cdot nH_2O$, PtF_3, $PtCl_3$, $Pt(CN)_3$, $K_2[PtCl_5]$, $K[PtCl_4]$ ir kt.

Iš keturvalentės platinos junginių svarbesni yra $PtO_2 \cdot nH_2O$, PtF_4, $PtCl_4$, $Pt(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, $H_2[PtX_6] \cdot H_2O$ ir kt.

Platinos(VI) žinomi tik $3PtO_3 \cdot H_2O$ ir PtF_6.

Platinos junginiai turi visą spektrą spalvų.

Platinos(II) junginiai – tiek paprasti, tiek acido-, amoniakatiniai ir chelatiniai kompleksai – yra patvarūs.

Platinos(II) oksidas PtO gaunamas kaitinant (450 °C) kempinės struktūros platiną deguonies atmosferoje. Susidaro pilkai juodos spalvos smulkūs, 14,900 g/cm^3 tankio kristaliniai platinos oksido PtO milteliai. Jie beveik netirpsta vandenyje, o rūgščių tirpaluose sudaro platinos(II) druskas, kaitinami 507 °C temperatūroje skyla, šildomi redukuojasi vandenilio atmosferoje.

Platinos(II) hidroksidas $Pt(OH)_2$ ($\Delta G_s^0 = -269$ kJ/mol) gaunamas CO_2 atmosferoje kalio šarmu veikiant $K_2[PtCl_4]$ vandeninį tirpalą. Susidaro juodi, vandenyje silpnai tirpstantys $Pt(OH)_2$ milteliai, kurie šildomi skyla. Platinos(II) hidroksidas tirpsta koncentruotuose HCl, H_2SO_4, HNO_3 tirpaluose, vandenilio peroksidu redukuojasi iki metalo, oksiduojasi ozonu arba kalio permanganatu iki $PtO_2 \cdot nH_2O$.

Platinos(II) fluoridas PtF_2 gaunamas ploną platinos vielą kaitinant 500÷600 °C fluoro atmosferoje. Susidaro žalsvai geltona medžiaga, kuri silpnai tirpsta vandenyje ir šildoma skyla į elementus.

Platinos(II) chloridas $PtCl_2$ ($\Delta G_s^0 = -93$ kJ/mol) gaunamas kempinės formos platiną kaitinant 500 °C temperatūroje chloro aplinkoje arba $H_2[PtCl_4]$ kaitinant 240 °C temperatūroje, arba $PtCl_4$ kaitinant 350 °C temperatūroje.

Platinos(II) chloridas yra žalia, kieta 5,870 g/cm^3 tankio medžiaga. Jis silpnai tirpsta vandenyje ir esant 581 °C skyla į elementus, veikiamas praskiestu HCl tirpalu, sudaro $H_2[PtCl_4]$.

Žinomi šarminių metalų tetrachloroplatinatai(II), kurių bendra formulė $M^I_2[PtCl_4]$.

Platinos cianidas $Pt(CN)_2$ gaunamas geltonai rudos spalvos gelinių nuosėdų pavidalu veikiant $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ tirpalą kalio tetrachloro platinatu(II) $K_2[PtCl_4]$:

$$K_2[Pt(CN)_4] + K_2[PtCl_4] \rightarrow 2Pt(CN)_2 + 4KCl.$$

Yra žinoma kompleksinė $H_2[Pt(CN)_4]$ rūgštis ir jos kalio, bario, vario ir gyvsidabrio druskos.

Platinos(II) sulfidas PtS ($\Delta G_s^0 = -76$ kJ/mol) gaunamas kaitinant po borakso sluoksniu esančius platinos miltelius sieros garuose arba lydant $PtCl_2$,

sodos ir sieros mišinį. Susidaro tamsiai žalios spalvos, 8,847 g/cm^3 tankio kristaliniai milteliai, kurie atsparūs rūgščių poveikiui ir karališkajam vandeniui.

Koordinacinių platinos(II) junginių yra labai daug. Monobranduolinius acido, amino, acidoamino ir chelatinius kompleksus sudaro beveik visi binariniai platinos junginiai.

1. Acido grupės kompleksai turi bendras $H_2[PtX_4]$, $M^I_2[PtX_4]$ arba kristalohidratų formules.

Kalio tetrachloro platinatas(II) $K_2[PtCl_4]$ iškrinta iš neutralių koncentruotų tirpalų, kuriuose $K_2[PtCl_6]$ redukuojamas su $K_2C_2O_4$ arba hidrazinu:

$$K_2[PtCl_6] + K_2C_2O_4 \rightarrow K_2[PtCl_4] + 2KCl + 2CO_2,$$

$$2K_2[PtCl_6] + N_2H_4 \rightarrow 2K_2[PtCl_4] + 4HCl + N_2.$$

Šarminėje terpėje redukcijos procesas vyksta, iki gaunamas platinos metalas. Kalio tetrachloro platinatas(II) sudaro raudonus kristalus, kuriems sąveikaujant su KNO_2 susidaro bespalvė kristalinė $K_2[Pt(NO_2)_4]\cdot 2H_2O$, o po reakcijos su KCN – geltonos spalvos $K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$ medžiaga.

2. Amino kompleksai $[Pt(Am)_4]X_2$, kur Am gali būti NH_3, NH_2OH, N_2H_4, $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$, NO_3^-, HO^-, $\frac{1}{2}\,SO_4^{2-}$.

Tetraaminplatinos(II) chloridas $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ yra bespalviai kristalai. Jis susidaro veikiant amoniaku cis-dichlorodiaminplatiną $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (Perone druską) arba amonio chloridu veikiant $(NH_4)_2[PtCl_4]$:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_4]Cl_2,$$

$$(NH_4)_2[PtCl_4] + 2NH_4Cl \rightarrow [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 4HCl.$$

Žinomi dar tokie platinos(II) kompleksų tipai:

1. Mišraus tipo koordinaciniuose junginiuose $[Pt(NH_3)_2(Am)_2]Cl_2$, Am – N_2H_4, C_5H_5N;
2. Koordinaciniai junginiai tipo $M^I[Pt(NH_3)Cl_3]$, kai M gali būti K^+ arba NH_4^+;
3. Koordinaciniai junginiai $[PtAm_3X]X$, kai X gali būti Cl tipo, pavyzdžiui, Kleve druska $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$;
4. Koordinaciniai junginiai $[PtAm_2X_2]$, kai Am yra NH_3, C_2H_4, o X – Cl^-, SCN^-, NO_2^-, $\frac{1}{2}\,C_2O_4^{2-}$ ir t. t.

Platinos(IV) junginiai būna paprasti, pvz., $PtO_2\cdot nH_2O$, PtF_4, $PtCl_4$, PtS_2, $Pt(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ ir t. t., ir kompleksiniai: $H_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$ ir t. t.

Hidratuotas platinos(IV) oksidas $PtO_2\cdot 3H_2O$ gaunamas verdant $PtCl_4$ natrio šarmo tirpale. Susidaro geltonos spalvos $PtO_2\cdot 3H_2O$ milteliai, kurie netirpsta vandenyje, turi amfoterinių savybių, tirpsta druskos rūgštyje: susidaro

$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$. Koncentruota sulfato rūgštis stadijomis dehidratuoja $PtO_2\cdot 3H_2O$:

$$PtO_2\cdot 3H_2O \xrightarrow{20\,^\circ C} PtO_2\cdot 2H_2O \xrightarrow{100\,^\circ C} PtO_2\cdot H_2O \xrightarrow{400\,^\circ C} PtO_2.$$

Parūgštinus $H_2[Pt(OH)_6]$, susidaro rudos spalvos $PtO_2\cdot 2H_2O$ nuosėdos.

Platinos(IV) fluoridas PtF_4 susidaro veikiant iki raudonumo įkaitintą platiną fluoro dujomis. Susidaro raudonai geltoni kristalai, kurie lydosi 627 °C, skyla 700÷800 °C temperatūroje.

Platinos(IV) chloridas $PtCl_4$ ($\Delta G_s^0 = -164$ kJ/mol) susidaro chloruojant platinos miltelius arba chloro atmosferoje kaitinant 360 °C temperatūroje $H_2[PtCl_6]$. $PtCl_4$ yra higroskopiški, raudonai rudi, 2,430 g/cm^3 tankio kristalai, kurie gerai tirpsta vandenyje, kaitinami 370 °C temperatūroje skyla, vandenilio atmosferoje šildomi redukuojasi iki metalo.

Platinos(IV) chloridas $PtCl_4$ vandenyje sudaro kristalohidratus su 1, 4, 5 ir 7 vandens molekulėmis.

Platinos(IV) sulfidas PtS_2 ($\Delta G_s^0 = -100$ kJ/mol) gaunamas beorėje erdvėje kaitinant $(NH_4)_2[PtCl_6]$ su siera, leidžiant H_2S dujas pro $PtCl_4$ vandeninį tirpalą. Susidaro juodai rudi PtS 7,220 g/cm^3 tankio milteliai, kurie netirpsta vandenyje, bet tirpsta koncentruotoje HNO_3 rūgštyje ir karališkojo vandens tirpale, kaitinami skyla į elementus.

Platinos(IV) sulfatas $Pt(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ sudaro geltonus kristalus, kurie tirpsta vandenyje ir rūgštyse.

Koordinaciniai platinos(IV) junginiai būna $H_2[PtX_6]\cdot nH_2O$ sudėties, kai X^- yra Cl^-, Br^-, J^-, HO^-; $M^I_2[PtX_6]\cdot nH_2O$, kai M yra šarminių metalų ir amonio katijonai, o X^- yra Cl^-, CN^-, SCN^-, HO^-, $\frac{1}{2}\,C_2O_4^{2-}$.

2.1.11. VARIS, Cu

Atominis skaičius 29, atominė masė 63,54, valentiniai elektronai $4s^1 3d^{10}$, kiekis Žemės plutoje 0,0068 %, jonizacijos potencialas 745,3 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 1,9, jono(II) spindulys 0,073 nm, tankis 8,960 g/cm^3, lyd. temperatūra 1083 °C.

Varis yra vienas seniausiai žinomų metalų. Senovėje iš vario ir jo bronzos lydinių buvo gaminami ginklai, instrumentai ir buities indai. Ištisa istorinė epocha buvo vadinama bronzos amžiumi. Senovėje vario rūdos buvo gaunamos Kipro saloje, todėl jis buvo vadinamas „cyprium“, o vėliau „cuprium“.

Dažniausiai vario randama sulfidinėse rūdose: chalkozine Cu_2S, chalkopirite $CuFeS_2$, koveline CuS, kuprite Cu_2O, melakonite (tenorite) CuO, azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, chrizokole $CuSiO_3\cdot 2H_2O$ ir kt. Pasitaiko ir vario grynuolių.

Išgaunant varį pirometalurginiu būdu, sulfidinės rūdos kaitinamos, kol pavirsta oksidu CuO, kuris po to redukuojamas anglimi:

$$4Cu_2S{\cdot}FeS + 15O_2 \rightarrow 8CuO + 2Fe_2O_3 + 8SO_2,$$

$$8CuO + 2Fe_2O_3 + 5C \rightarrow 8Cu + 4FeO + 5CO_2.$$

Geležies(II) oksidas nuo vario atskiriamas kvarcu, su kuriuo FeO sudaro $FeSiO_3$ sudėties šlaką. Deginant vario sulfidus gautas Cu_2O po to kaitinamas su Cu_2S:

$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6Cu + SO_2.$$

Dalis vario gaunama hidrometalurginiu būdu vario sulfatą tirpale redukuojant cinko arba geležies milteliais:

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4.$$

Pirometalurginiu būdu gautas varis gryninamas elektrolize arba distiliuojant vakuume ir argono atmosferoje.

Kompaktinis vario metalas yra raudonos spalvos plastiškas ir kalus, sudaro plokštumose centruoto kubo gardeles. Varis yra geras elektros ir šilumos laidininkas, sudaro daug lydinių su kitais metalais: Zn (žalvaris), Sn (bronzos), Pb, Mn, Be, Fe, Mg, Hg, Ag, Au ir kt.

Vario-cinko lydiniai vadinami žalvariu ir skirstomi į raudonuosius (turi mažiau kaip 20 % cinko), baltuosius (turi 50÷80 % cinko) ir specialiuosius, kuriuose, be cinko, dar yra Pb, Ni, Mn, Fe, Si ir Be priedų.

Vario-alavo lydiniai vadinami bronzomis. Jos skirstomos į alavo, aliuminio, fosforo ir specialiąsias bronzas.

Varis priskirtinas prie chemiškai inertiškų metalų, nors jis tiesiogiai reaguoja su deguonimi, siera, halogenais ir kitais elementais, taip pat su nitrato rūgštimi, koncentruota sulfato rūgštimi ir kai kuriomis druskomis. Vario milteliai ore, esant 100 °C temperatūrai, užsidega. Kompaktinis varis sausame ore pasyvuojasi, o drėgname ore koroduoja ir apsitraukia žalios spalvos $Cu(OH)_2{\cdot}CuCO_3$ plėvele.

Grynas varis ir jo lydiniai naudojami visose šiuolaikės technikos srityse. Dalis vario metalurgijoje naudojama kaip legiruojantysis priedas. Vario katalizatorius naudojamas skaidant metaną ir angliavandenilius. Devardo lydinys (Al + Zn) skaldo vandenį, o azoto oksidus redukuoja iki amoniako. Variu dengiami metalai, norint apsaugoti juos nuo korozijos.

Vario junginiais dažomas stiklas, žemės ūkyje jie naudojami kaip fungicidai, mikrotrąša.

Junginiai. Junginiuose varis būna +1, +2 ir +3 oksidacijos laipsnių. Patvariausias vario oksidacijos laipsnis +2; kur kas mažiau žinoma vienvalenčio

vario(I) paprastų ir kompleksinių junginių, o trivalenčio vario(III) junginių žinoma visai nedaug.

Varis turi didelį polinkį sudaryti katijoninius (akva-, amino- ir t. t.) ir anijoninius (acido-, chelatinius ir t. t.) kompleksus.

Vario(I) junginiai yra baltos spalvos (CuCl, CuCN, CuSCN, CH_3COOCu ir kt.) arba raudoni (Cu_2O, CuF, $Cu_2C_2 \cdot H_2O$, $Cu_2[SiF_6]$ ir kt.), geltoni (CuOH), mėlyni (Cu_2S) ir juodi (Cu_2Se, Cu_2Te). Vario(I) junginiai patvarūs aukštoje temperatūroje, menkai tirpsta vandenyje, drėgmės aplinkoje oksiduojasi oro deguonimi, turi polinkį sudaryti kompleksinius jonus, vandeniniuose tirpaluose disproporcionuoja :

$$2Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{2+}.$$

Amoniako tirpale CuCl, CuCN ir kiti vario halogenidai tirpsta, sudarydami koordinacinius junginius, pavyzdžiui $[Cu(NH_3)_2]Cl$, kurių koordinacinis skaičius 2. Vandenyje netirpūs vario(I) junginiai tirpsta šarminių metalų atitinkamų druskų vandeniniuose tirpaluose ir sudaro kompleksines druskas:

$$CuCl + NaCl \rightarrow Na[CuCl_2].$$

Vario(I) oksidas Cu_2O ($\Delta G_s^0 = -148$ kJ/mol) randamas mineralo kuprito pavidalu. Jis sudaro diamagnetinius raudonus tetraedrinius kristalus, kurie lydosi 1229 °C temperatūroje. Laboratorijoje jis susidaro šarmų arba šarminių metalų karbonatų tirpale, vario(II) druskas redukuojant gliukoze arba hidroksilaminu:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4, \text{ o paskui}$$

$$2Cu(OH)_2 + C_6H_{12}O_6 \rightarrow Cu_2O + C_6H_{12}O_7 + 2H_2O.$$

Vario(I) oksidas vandenyje netirpsta, bet tirpsta amoniakiniame arba vandenilio halogenidų tirpaluose:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2\,[Cu(NH_3)_2](OH),$$

$$Cu_2O + 4HCl \rightarrow 2H[CuCl_2].$$

Kaitinant Cu_2O lengvai redukuojamas vandeniliu, anglies(II) oksidu ir aktyviais Mg, Zn arba Al metalais. Esant 1025 °C, Cu_2O virsta CuO, o esant 1050 °C – variu.

Vario(I) oksidas su $CuCl_2$, $HgCl_2$ arba AsJ_3 reaguoja:

$$3Cu_2O + 4CuCl_2 + 3H_2O \rightarrow 6CuCl + CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2,$$

$$3Cu_2O + 2AsJ_3 \rightarrow 6CuJ + As_2O_3.$$

Iš Cu_2O ir vario gaminamas kintamosios srovės lygintuvas kuproksidas. Toks oksidas naudojamas pigmentų, stiklo ir keramikos gamyboje.

Vario(I) hidroksidas CuOH gaunamas žemoje temperatūroje veikiant vario(I) druskas šarmais arba šarminiuose tirpaluose veikiant vario(II) druskas reduktoriais. Šildant tirpalus susidaro raudonos spalvos Cu_2O.

Vario(I) hidroksidas yra geltonos spalvos, 3,368 g/cm^3 tankio, ore lengvai oksiduojasi, vandenyje netirpsta, tirpsta amoniako (sudaro bespalvį $[Cu(NH_3)_2]^+$ kompleksą) tirpale, kuriame ir oksiduojasi.

Vario(I) fluoridas Cu_2F_2 gaunamas dujiniu HF veikiant įkaitintą CuCl arba 1100÷1200 °C temperatūroje kaitinant CuF_2.

Gaunami CuF raudoni kristalai, kurie lydosi 908 °C temperatūroje. Cu patvarus sausame ore, vandenyje tirpsta sunkiai ir skyla į CuF_2 ir Cu.

Vario(I) chloridas CuCl (ΔG_s^0 = –119 kJ/mol) gaunamas tirpinant druskos rūgštyje Cu_2O, redukuojant $CuCl_2$ metaliniu variu, sieros(IV) oksidu, hidrazinu, hidroksilaminu, aktyviaisiais metalais, organinėmis medžiagomis, kurios nesąveikauja su halogenido jonais, chloro atmosferoje kaitinant vario miltelius.

Vario(I) chloridas yra bespalvė, kristalinės struktūros (ZnS tipo), 3,700 g/cm^3 tankio medžiaga, kuri lydosi 434 °C temperatūroje. Sausame ore chloridas yra patvarus, vandenyje menkai tirpsta ir disproporcionuoja arba oksiduojasi oro deguonimi. Jis gerai tirpsta amoniake ir šarminių metalų chloridų tirpaluose, sudarydamas $[Cu(NH_3)_2]Cl$ arba $M^I[CuCl_2]$ kompleksinius junginius. Kaitinant CuCl amoniako atmosferoje, susidaro juodi $[Cu(NH_3)\cdot CuCl_2]$ arba $2CuCl\cdot NH_3$ kristalai. Vario(I) chlorido amoniakiniai tirpalai adsorbuoja CO dujas, sudarydami tiltelio formos raudonos spalvos dimerą [CO,H_2O – Cu –Cl Cl – Cu –H_2O,CO], kuris skaidosi vandenyje ir veikiamas šilumos.

Vario(I) chlorido amoniakiniai tirpalai kartu su variu laikomi hermetiškuose induose. Jie naudojami išskirti iš dujų mišinio CO, PH_3, C_2H_2 dujoms.

Vario(I) jodidas CuJ (ΔG_s^0 = –70 kJ/mol) gamtoje randamas mineralo maršito pavidalu. Laboratorijoje jis gaunamas veikiant $CuSO_4$ kalio jodidu:

$$CuSO_4 + 2KJ \rightarrow CuJ_2 + K_2SO_4,$$

$$2CuJ_2 \rightarrow 2CuJ + J_2.$$

Šviežiai gautas CuJ yra bespalviai tetraedriniai 5,650 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 588 °C temperatūroje. Šildomas CuJ tampa raudonai ruda, o paskui ir juoda, vandenyje netirpstančia medžiaga. Šarmų ir sodos tirpaluose CuJ virsta CuOH, o rūgštyse skyla. Vandeniniuose tirpaluose geležies, cinko arba alavo milteliai CuJ suspensiją redukuoja iki metalinio vario.

Vario(I) sulfidas Cu_2S (ΔG_s^0 = –86 kJ/mol) gamtoje randamas mineralo chalkozino pavidalu. Laboratorijoje jis tiesiogiai sintetinamas iš elementų, veikiant vario miltelius H_2S, redukuojant CuS alkoholiu, natrio arsenitu, vandeniliu arba redukuojant $CuSO_4$ siera:

$$2CuSO_4 + 3S \rightarrow Cu_2S + 4SO_2.$$

Vario(I) sulfidas yra mėlyni oktaedriniai 5,970 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 1100 °C temperatūroje, netirpsta vandenyje ir tirpsta karštoje praskiestoje HNO_3 rūgštyje. Kaitinamas ore jis virsta CuS ir $CuSO_4$ mišiniu. Sudaro koordinacinius sulfidus su daugeliu sulfidų.

Vario(I) cianidas CuCN gaunamas Cu_2O veikiant HCN rūgštimi, CuCl veikiant HCN arba KCN, vario(II) chloridą veikiant HCN ir SO_2 mišiniu arba $CuSO_4$ veikiant KCN ir Na_2SO_3 mišiniu:

$$2CuCl_2 + 2HCN + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuCN + H_2SO_4 + 4HCl,$$

$$2CuSO_4 + 2KCN + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2CuCN + 2KHSO_4 + Na_2SO_4.$$

Vario(I) cianidas yra balti rombiniai kristalai, kurie lydosi 473 °C temperatūroje. Su šarminių metalų cianidais jis sudaro kompleksinius cianidus, kurių koordinacinis skaičius būna nuo 2 iki 4.

Vario(I) sulfatas Cu_2SO_4 gaunamas kaitinant vario(II) sulfatą su vario milteliais. Tai pilki, sausame ore patvarūs, o drėgname ore ir vandenyje disproporcionuojantys milteliai, kurie tirpsta koncentruotose acto ir druskos rūgštyse bei amoniake.

Vario(I) acetilenidas $Cu_2C_2 \cdot H_2O$ gaunamas, leidžiant acetileno dujas pro vario(I) amoniakinius tirpalus. Jis susidaro rudų drėgnų nuosėdų pavidalu, kurios džiovinamos virš bevandenio $CaCl_2$ esant 80 °C. Jis menkai tirpsta organiniuose tirpikliuose, esant 120 °C arba susilietęs oksidatoriais ir sutrenktas sprogsta.

Vario(II) junginiai nuo vario(I) junginių skiriasi spalva, tirpumu vandenyje ir patvarumu. Vario(II) junginiams būdinga mėlyna spalva, kurią suteikia $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ katijonas; bevandenės vario(II) druskos yra bespalvės. Daugelis vario(II) druskų gerai tirpsta vandenyje. Blogiau tirpsta CuS, $CuC_2O_4 \cdot H_2O$, bazinės druskos $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ir kitos silpnų rūgščių bazinės druskos.

Vario(II) katijonas turi didelį joninį potencialą (J = 2/0,073 = 27,4 nm^{-1}) ir polinkį druskos rūgšties ir amoniako tirpaluose sudaryti kompleksinius jonus, kuriuose vario(II) jono koordinacinis skaičius yra 4, ir rečiau 6. Menkai tirpūs vario(II) junginiai tirpsta nitrato rūgštyje arba šarminių metalų cianidų tirpaluose.

Vario(II) oksidas CuO (ΔG_s^0 = –128 kJ/mol) gamtoje randamas mineralo melakonito (tenorito) pavidalu. Js gaunamas kaitinant vario(II) hidroksidą $Cu(OH)_2$ aukštesnėje negu 50 °C temperatūroje, termiškai skaidant $Cu(NO_3)_2$ arba bazinius karbonatus. Vario(II) oksidas yra juodi paramagnetiniai milteliai arba juodi kubiniai 6,450 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 1026 °C temperatūroje, vandenyje netirpsta, bet tirpsta koncentruotose rūgštyse. CuO su Cr_2O_3, Fe_2O_3, UO_3 sudaro chromitus, feritus ir uranatus. Kaitinamas vandenilio, CO ir angliavandenilių atmosferoje, CuO redukuojasi iki metalo. Iki metalo CuO redukuoja anglis, silicis, magnis, cinkas, aliuminis, šarminiai ir šarminių žemių metalai.

Kaitinant CuO su PCl_3, šarminių metalų cianidais ir amoniaku, gaunamas $CuCl_2$ ir varis:

$$17CuO + 5PCl_3 \rightarrow 2Cu_3(PO_4)_2 + CuCl_2 + 10CuCl + POCl_3,$$

$$3CuO + 2NH_3 \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O.$$

Vario(II) oksidas yra katalizatorius skaidant vandenilio peroksidą ir šarminių metalų hipohalogenidus.

Vario(II) hidroksidas $Cu(OH)_2$ (ΔG_s^0 = –359 kJ/mol) susidaro gelinių mėlynos spalvos nuosėdų pavidalu, veikiant šaltus vario(II) druskų vandeninius tirpalus šarmais (pH = 5÷5,5). Šildant tirpalus, susidaro juodas CuO. Vario(II) hidroksidas yra vandenyje netirpi, silpna amfoterinių savybių bazė, kuri tirpsta rūgštyse, šarmų, karbonatų ir cianidų tirpaluose:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4],$$

$$2Cu(OH)_2 + 6KCN \rightarrow 2K[Cu((CN)_2] + 4KOH + (CN)_2.$$

Tirpdamas amoniako tirpale $Cu(OH)_2$ sudaro Šveicerio reagentą $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, kuris naudojamas celiuliozei tirpinti.

Vario(II) fluoridas CuF_2 (ΔG_s^0 = –488 kJ/mol) gaunamas kaitinant fluoro atmosferoje vario miltelius. CuF_2 yra balti, smulkūs kristalai, kurie lydosi 927 °C temperatūroje. Jis tirpsta amoniake, HF, HCl ir HNO_3 rūgštyse, redukuojasi šildomas vandenilio atmosferoje. Vandenyje jis sudaro $CuF_2 \cdot 2H_2O$. Su šarminių metalų fluoridais CuF sudaro kompleksinius fluoridus.

Vario(II) chloridas $CuCl_2$ arba $Cu[CuCl_4]$ (ΔG_s^0 = –172 kJ/mol) gaunamas kaitinant vario miltelius chloro atmosferoje; virš koncentruotos sulfato rūgšties šildant jo kristalohidratą $[Cu(OH_2)_4]Cl_2$, gaunamas bevandenis baltos spalvos $CuCl_2$.

Vario(II) chloridas yra monoklininiai, tamsiai rudi, 3,054 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 537 °C temperatūroje. Kaitinamas 344 °C temperatūroje, jis sudaro Cu_2Cl_2, o tirpdamas vandenyje – mėlynos spalvos tetrahidratą. Jo dihidratas $[Cu(OH_2)_2]Cl_2$ yra žalios spalvos ortorombiniai 2,470 g/cm^3 tankio kristalai, o monohidratas – geltonai mėlynos spalvos kristalai. Patvaresni yra mėlynos spalvos vario(II) chlorido tri- ir tetrahidratai.

Vario(II) jodidas CuJ_2 iki šiol negautas, nes, veikiant vario(II) druskų vandeninius tirpalus šarminių metalų jodidų tirpalais, susidaro jodas:

$$2CuSO_4 + 4KJ \rightarrow 2CuJ + J_2 + 2K_2SO_4.$$

Maišant vidutinės koncentracijos $CuSO_4$ ir KJ tirpalų mišinį, susidaro žalios spalvos CuJ_4 medžiaga, kurią reikia laikyti $CuJ_2 \cdot J_2$ sudėties junginiu. Esant 80 °C, CuJ_4 su jodu sudaro mėlynos spalvos CuJ_8.

Vario(II) sulfidas CuS ($\Delta G_s^0 = -54$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo kovelino pavidalu. Laboratorijoje jis susidaro vandenilio sulfidu arba šarminių metalų sulfidų stechiometriniais kiekiais veikiant vario(II) druskų tirpalus.

Veikiant vario(II) druskų amoniakinius tirpalus H_2S dujomis, susidaro rudai juodos spalvos CuS. Vario(II) sulfidas yra juodi 3,900 g/cm^3 tankio milteliai. Jie vandenyje netirpsta, o tirpsta amoniako, šarminių metalų cianidų tirpaluose, koncentruotose HNO_3 ir H_2SO_4 rūgštyse

$$CuS + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + S + 2H_2O,$$

$$6CuS + 16HNO_3 \rightarrow 6Cu(NO_3)_2 + 6S + 4NO + 8H_2O.$$

Kaitinamas beorėje erdvėje CuS sudaro Cu_2S, o aukštesnėje temperatūroje skyla į elementus.

Vario(II) sulfatas $CuSO_4$ ($\Delta G_s^0 = -662$ kJ/mol) gaunamas 250 °C temperatūroje dehidratuojant jo $CuSO_4 \cdot nH_2O$ kristalohidratus, vario miltelius tirpinant koncentruotoje sulfato rūgštyje. Gaunami bespalviai, ortorombiniai, 3,600 g/cm^3 tankio kristalai, kurie vandenyje sudaro mėlynos spalvos $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -1880$ kJ/mol) kristalohidratą, kuris dehidratuojasi stadijomis:

$$\underset{\text{mėlynas}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \xrightarrow{100\ ^\circ C} \underset{\text{mėlynas}}{CuSO_4 \cdot 3H_2O} \xrightarrow{150\ ^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{\text{žalias}}{CuSO_4 \cdot H_2O} \xrightarrow{250\ ^\circ C} \underset{\text{baltas}}{CuSO_4}$$

Tikra vario kuporoso formulė $[Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

Su šarminių metalų sulfatais vario kuporosas sudaro dvigubąsias druskas $M^I_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Vario(II) sulfatas su M(II) sulfatais (M = Fe, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Mg) sudaro mišrius, t. y. dvigubuosius, sulfatus. Veikiant vario(II) sulfato tirpalą, turintį vario miltelių, CO dujomis, susidaro $[CuCO]_2SO_4 \cdot H_2O$.

Vario(II) sulfatas naudojamas gaunant kitus vario junginius, gaminant Danielio galvaninį elementą, kaip antiseptikas, fungicidas, gaminant Bordo [$CuSO_4 + Ca(OH)_2$] mišinį.

Vario(III) junginiai. Žinomas patvarus Cu_2O_3 junginys, gaunamas anodiškai oksiduojant vario(II) junginius arba oksiduojant šarminėje terpėje vario(II) jodato arba telūrato druskas.

Vario(III) oksidas Cu_2O_3 gaunamas oksiduojant $Cu(OH)_2$ (–20 °C) 35 % koncentracijos KOH tirpale su $K_2S_2O_8$, Na_2S_2, Cl_2, Br_2, KOCl, KOBr. Pradžioje susidaro violetiškai raudonas arba rudai juodas tirpalas, iš kurio po to iškrinta raudoni Cu_2O_3 kristalai, kurie tirpsta sulfato ir druskos rūgštyse ir šildomi (> 75 °C) skyla, sudarydami juodą CuO oksidą.

Kalio kupratas(III) $KCuO_2$ gaunamas kaitinant 400÷500 °C temperatūroje CuO su K_2O_4 superoksidu. Susidaro mėlynos spalvos kalio kupratas.

Kalio heksafluorokupratas(III) $K_3[CuF_6]$ gaunamas kaitinant 300 °C temperatūroje vario miltelius su KF arba fluoro atmosferoje – kalio ir vario miltelius.

2.1.12. CINKAS, Zn

Atominis skaičius 30, atominė masė 65,38, valentiniai elektronai $4s^23d^{10}$, kiekis Žemės plutoje 0,0076 %, jonizacijos potencialas 906,1 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 1,6, jono(II) spindulys 0,074 nm; tankis 7,140 g/cm^3, lydymosi temperatūra 419,5 °C, virimo temperatūra 906 °C.

Cinko ir vario lydinys žalvaris buvo žinomas jau senovės Graikijoje. Grynas cinkas gautas tik 18 a. pabaigoje. Jo lotyniškas pavadinimas „cinkum“ yra kilęs iš žodžio „cinko“ ir reiškia apnašas.

Cinkas randamas gamtoje sulfidinių rūdų – kubinio sfalerito ir heksagoninio viurcito ZnS, taip pat smitsonito $ZnCO_3$, cinkito ZnO, vilemito Zn_2SiO_4, hanito $Zn[Al_2O_4]$ mineralų pavidalu.

Cinko rūdų koncentratai ore iškaitinami, o gautas ZnO redukuojamas anglimi, vandenilio arba CO dujomis:

$$ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2,\ ZnS + Fe \rightarrow Zn + FeS,$$

$$2ZnS + 2CaO + 7C \rightarrow 2Zn + 2CaC_2 + 2CO + CS_2.$$

Techninis cinkas gryninamas elektrolize, perlydant su priemaišas sujungiančiomis medžiagomis, zoniniu lydymu ir termine distiliacija.

Cinkas yra blizgantis, baltos spalvos, minkštas metalas. 100÷150 °C cinkas būna kalus, plastiškas metalas, o aukštesnėje kaip 200 °C temperatūroje – trapus. Cinkas sudaro lydinius su Al, Cu, Sn, Mg, Ca, Ni, Pb, Fe, Mn, Sb, Bi, Ag, Hg, Au ir kitais metalais. Cinko cheminis aktyvumas yra mažesnis negu šarminių ir šarminių žemių metalų. Ore jis pasyvuojasi, paviršiuje sudarydamas oksido ir bazinio karbonato plėvelę. Kaitinami ore cinko milteliai užsidega.

Cinkas vandens neskaldo, nes turi apsauginę $Zn(OH)_2$ plėvelę. Su cinku drėgname ore sąveikauja halogenai, kaitinamas jis sąveikauja su chalkogenais, amoniaku, fosforu, arsenu.

Cinkas tiesiogiai nereaguoja su azotu, anglimi, vandeniliu, lengvai tirpsta rūgštyse ir šarmų tirpaluose. Jo joninis potencialas J = 2/0,074 =27,03 nm^{-1}.

Cinkas naudojamas metalurgijoje metalų lydiniams gauti, metalų paviršiams dengti, kompleksiniams sidabro ir aukso cianidams $Na[Ag(CN)_2]$ redukuoti iki metalo, hidrometalurginiuose procesuose mažesnio aktyvumo metalams išgauti, galvaniniams elementams gaminti.

Junginiai. Junginiuose cinkas būna +2 oksidacijos laipsnio katijonas Zn^{2+}. Jis sudaro paprastus, taip pat katijoninius ($[Zn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) ir anijoninius ($[ZnX_4]^{2-}$ koordinacinius junginius. Paprasti cinko junginiai gerai tirpsta vandenyje (blogai tirpsta sulfidas, fluoridas, karbonatas, fosfatas ir bazinės druskos), yra bespalviai ir vandenyje hidrolizuojasi.

Cinko hidridas ZnH_2 gaunamas eterio tirpale alanatu $Li[AlH_4]$ hidrinant metilcinką $Zn(CH_3)_2$:

$$Zn(CH_3)_2 + 2Li[AlH_4] \rightarrow ZnH_2 + 2Li[AlH_3(CH_3)].$$

Susidaro nelaki baltos spalvos medžiaga, 80 °C temperatūroje skylanti į elementus. Vandenyje ji skyla lėtai, o HCl tirpale greitai, sąveikauja su diboranu:

$$ZnH_2 + B_2H_6 \rightarrow Zn[BH_4]_2.$$

Cinko oksidas ZnO ($\Delta G_s^0 = -321$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo cinkito pavidalu. Laboratorinėmis sąlygomis jis gaunamas deginant cinko miltelius, cinko sulfidą, termiškai (300 °C) skaidant cinko karbonatą, nitratą (340 °C) arba dehidratuojant hidroksidą. Cinko oksidas yra baltos spalvos, 5,700 g/cm^3 tankio diamagnetiniai kristalai, kurie lydosi 2000 °C temperatūroje. Jis netirpsta vandenyje, bet gerai tirpsta rūgštyse, amoniake ir šarmuose. Kaitinamas su reduktoriais 1000 °C temperatūroje redukuojasi iki metalo. Lydomas su metalų oksidais sudaro cinkatus, pavyzdžiui, Rinmano žaliąjį $CoZnO_2$. Cinko oksidas dar vadinamas cinkvaisu.

Cinko hidroksidas $Zn(OH)_2$ ($\Delta G_s^0 = -535$ kJ/mol) yra amfoterinių savybių, baltos spalvos nuosėdos, gaunamos cinko druskų vandeninius tirpalus veikiant

šarmais. Cinko oksidas sudaro skirtingų gardelių formų α (heksagoninę), β (romboedrinę), γ (prizminę), δ (romboedrinę) ir ε (bipiramidinę) atmainas. Su natrio šarmu cinko oksidas sudaro hidrokso kompleksus su koordinaciniais skaičiais 3, 4, prisijungiančius dvi arba tris vandens molekules. Tirpdamas amoniako tirpale, cinko hidroksidas sudaro $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$ kompleksinį hidroksidą.

Cinko fluoridas ZnF_2 ($\Delta G_s^0 = -713$ kJ/mol) gaunamas 700÷800 °C temperatūroje dehidratuojant $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ vandenilio fluorido atmosferoje arba fluorinant cinko miltelius. Kovalentinis ZnF_2 sudaro bespalvius, monoklininius, 4,840 g/cm^3 tankio kristalus, kurie lydosi 875 °C temperatūroje. Jis sunkiai tirpsta vandenyje ir skyla:

$$ZnF_2 + HOH \rightarrow ZnO + 2HF.$$

Su šarminių metalų fluoridais sudaro kompleksinius $[ZnF_3]^-$, $[ZnF_4]^{2-}$ kompleksus.

Cinko chloridas $ZnCl_2$ ($\Delta G_s^0 = -369$ kJ/mol) gaunamas 420 °C temperatūroje veikiant cinko miltelius arba granules chloro dujomis: 700 °C temperatūroje dujiniu chloru veikiant ZnO ir ZnS; HCl dujų aplinkoje 600÷610 °C temperatūroje dehidratuojant $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ (n = 1; 1,5; 2,5; 3 ir 4) hidratus. Gautas cinko chloridas valomas sublimuojant 600÷700 °C temperatūroje.

Kovalentinis cinko chloridas yra ore tyžtantys, balti, kubiniai, 2,910 g/cm^3 tankio kristalai, kurie lydosi 270 °C temperatūroje. Jis gerai tirpsta vandenyje.

Cinko cianidas $Zn(CN)_2$ gaunamas cinko druskų vandeninius tirpalus veikiant stechiometriniu šarminių metalų cianidų kiekiu. Susidaro bespalviai rombiniai cinko cianido kristalai, kurie menkai tirpsta vandenyje. Su šarminių metalų cianidais cinko cianidas sudaro $M^I_2[Zn(CN)_4]$. Šis kompleksinis cianidas egzistuoja neutraliuosiuose tirpaluose, o rūgščių ir amonio sulfido tirpaluose skaidosi.

Cinko sulfidas ZnS ($\Delta G_s^0 = -193$ kJ/mol) gamtoje randamas kubinio sfalerito arba heksagoninio viurcito mineralų pavidalu. Laboratorijoje gaunamas kaitinant cinko miltelių, ZnO arba $ZnCO_3$ ir sieros mišinį, veikiant cinko druskų vandeninius tirpalus amonio sulfidu.

Cinko sulfidas yra balta amorfinė medžiaga, kuri menkai tirpsta vandenyje ir gerai tirpsta mineralinėse rūgštyse. Cinko sulfido ir bario karbonato mišinys vadinamas litoponu ir naudojamas kaip pigmentas, gaminant baltus aliejinius dažus.

Veikiant cinko druskų vandeninius tirpalus natrio tiosulfatu, gaunamas cinko disulfidas, 120 °C temperatūroje skylantis į ZnS ir sierą

$$Zn^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Zn(S)_2 + S_2O_6^{2-},$$

$$Zn(S)_2 \rightarrow ZnS + S.$$

Cinko sulfatas $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\Delta G_s^0 = -2562$ kJ/mol) yra vitriolinė cinko druska, 38 °C temperatūroje nusodinama iš vandeninių tirpalų, apdorojus Zn, ZnO, $Zn(OH)_2$ arba $ZnCO_3$ miltelius praskiesta sulfato rūgštimi. Gaunami bespalviai rombiniai $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ir $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ sulfatams izomorfiški kristalai. Cinko sulfato heptahidrato tankis 1,970 g/cm^3. Jis stadijomis (sudarydamas 6, 4, 2 ir 1 vandens molekulių hidratus) dehidratuojasi 280 °C temperatūroje, skyla 770 °C temperatūroje. Su šarminių metalų sulfatais cinko sulfatas sudaro dvigubąsias druskas.

Cinko karbonatas $ZnCO_3$ ($\Delta G_s^0 = -734$ kJ/mol) gamtoje randamas mineralo smitsonito pavidalu. Gaunamas veikiant 3 °C temperatūroje cinko druskas $KHCO_3$, prisotinto CO_2 dujomis, tirpalu arba karbonizuojant (veikiant CO_2 dujomis) $Zn(OH)_2$ suspensiją. Gautos cinko karbonato nuosėdos džiovinamos 110 °C temperatūroje. Susidaro bespalviai, trigoniniai 4,440 g/cm^3 tankio kristalai, termiškai skylantys 300 °C temperatūroje.

Cinko druskas veikiant šarminių metalų karbonatais, priklausomai nuo eksperimento sąlygų, gaunamas neutralusis arba bazinis cinko karbonatas:

$$4ZnSO_4 + 4Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Zn_4(CO_3)_3(OH)_2 + CO_2.$$

Taip pat gali susidaryti $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, $ZnCO_3 \cdot 7Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCO_3 \cdot 3ZnO \cdot 2H_2O$, $ZnCO_3 \cdot 2ZnO \cdot 2H_2O$ ir kitokios sudėties baziniai karbonatai.

2.1.13. GYVSIDABRIS, Hg

Atominis skaičius 80, atominė masė 200,59, valentiniai elektronai $6s^2 5d^{10}$, jonizacijos potencialas 1007 kJ/mol, kiekis Žemės plutoje 0,000008 %, neigiamasis elektringumas 1,9, jono(II) spindulys 0,074 nm, tankis 13,534 g/cm^3, lydymosi temperatūra –38,9 °C.

Iš cinoberio HgS gyvsidabrį išskirti mokėjo jau senovės graikai. Romėnai gyvsidabrį gaudavo iš Ispanijos Almadeno rūdynų. Daug dėmesio gyvsidabriui skyrė alchemikai, nes jis su metalais sudaro sidabro spalvos amalgamas. Senovės egiptiečiai gamino aukso, sidabro ir gyvsidabrio lydinius. Amalgamų pavidalu iš rūdų išgaunamas auksas ir sidabras.

Gamtoje gyvsidabris būna grynas ir sudaro cinoberio HgS ($\Delta G_s^0 = -51$ kJ/mol) mineralą. Tai juodi kubiniai kristalai: retesni yra kalomelio Hg_2Cl_2, koloradoito HgTe mineralai.

Iš cinoberio gyvsidabris gaunamas kaitinant jį 600÷700 °C temperatūroje ore:

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2.$$

Reakcijoje susidaręs HgO (ΔG_s^0 = –58 kJ/mol) 400 °C temperatūroje skyla. Esant 350÷400 °C, vyksta cinoberio oksidacija:

$$2HgS + 3O_2 \rightarrow Hg_2SO_4 + SO_2, \qquad HgS + 2O_2 \rightarrow HgSO_4.$$

Susidaro termiškai patvarūs Hg_2SO_4 (ΔG_s^0 = –626 kJ/mol) ir $HgSO_4$ (ΔG_s^0 = –590 kJ/mol) sulfatai. Norint išvengti šios oksidacijos, cinoberis 600÷700 °C temperatūroje kaitinamas su kalcio oksidu:

$$4HgS + 4CaO \rightarrow 4Hg + CaSO_4 + 3CaS.$$

Gaunant gyvsidabrį cinoberis veikiamas šarminių metalų sulfidais, o po to susidaręs $Na_2[HgS_2]$ redukuojamas aliuminiu:

$$3Na_2[HgS_2]+8NaOH +2Al+4H_2O \rightarrow 3Hg+2Na[Al(OH)_4(OH_2)_2]+6Na_2S.$$

Gyvsidabris yra skystas sidabro baltumo metalas: jo laidumas elektrai yra nedidelis, o gyvsidabrio garai labai nuodingi. Gyvsidabrio lydiniai su metalais (Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu) vadinami amalgamomis. Priklausomai nuo metalo kiekio amalgamos, jos būna skystos, pastų pavidalo ir kietos. Amalgamos yra kieti tirpalai arba intermetaliniai bertolidiniai junginiai.

Gyvsidabrio sausas oras neveikia, tačiau drėgname ore jo paviršius apsitraukia pilku oksido sluoksniu. Šildomas iki 350 °C gyvsidabris sąveikauja su deguonimi, o esant 400 °C HgO skyla. Kambario temperatūroje gyvsidabris reaguoja su chloru ir sudaro kalomelį Hg_2Cl_2 (ΔG_s^0 = –211 kJ/mol), ir paskui sublimatą $HgCl_2$ (ΔG_s^0 = –179 kJ/mol). Gyvsidabrį oksiduoja ozonas iki juodos spalvos Hg_2O. Sąveikaudamas gyvsidabris su siera, sudaro sulfidą HgS. Su gyvsidabriu tiesiogiai nereaguoja azotas, fosforas, anglis, silicis ir boras.

Gyvsidabris sąveikauja su koncentruota sulfato ir praskiesta arba koncentruota nitrato rūgštimis:

$$6Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$3Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Gyvsidabrio(I) nitratas susidaro esant gyvsidabrio pertekliui, o gyvsidabrio(II) nitratas – nitrato rūgšties pertekliui. Veikiant gyvsidabrį karališkojo vandens tirpalu, gaunamas gyvsidabrio(II) chloridas – sublimatas.

Junginiai. Iš gyvsidabrio(I) nitrato gaunami kiti gyvsidabrio(I) junginiai, o iš gyvsidabrio(II) nitrato – kiti gyvsidabrio(II) junginiai. Tarp vienvalenčio gyvsidabrio katijono (žymimas $(Hg–Hg)^+$ arba Hg_2^{2+}) ir dvivalenčio gyvsidabrio Hg^{2+} katijono susidaro pusiausvyra:

$$(Hg–Hg)^{2+} \leftrightarrow Hg^{2+} + Hg.$$

Vienvalentis gyvsidabrio katijonas patvarus yra tik gyvsidabrio metale. Gyvsidabrio(I) junginių savybės yra panašios į vario(I) junginių savybes, o gyvsidabrio(II) junginių savybės – į vario(II) junginių savybes.

Gyvsidabrio(I) oksidas Hg_2O susidaro veikiant šarmais $Hg_2(NO_3)_2$. Susidaro tankio 9,800 g/cm^3 milteliai, kurie šviesoje sudaro juodą smulkiagrūdį gyvsidabrį ir geltoną gyvsidabrio(II) oksidą.

Gyvsidabrio(I) nitratas $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ išsikristalizuoja iš tirpalo, kuris gaunamas tirpinant gyvsidabrį 1,39 g/cm^3 tankio nitrato rūgšties tirpale esant gyvsidabrio pertekliui:

$$6Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Gyvsidabrio(I) nitratas sudaro ortorombinius, bespalvius, 4,785 g/cm^3 tankio diamagnetinius kristalus, kurie lydosi ir skyla 70 °C temperatūroje. Nitratas gerai tirpsta vandenyje, disproporcionuoja ir hidrolizuojasi. Norint išvengti hidrolizės, jis tirpinamas praskiestos nitrato rūgšties tirpale.

Gyvsidabrio(I) nitratą veikiant amoniaku, susidaro Milono bazės nitrato druska, kurioje deguonies atomą su $NH_2 \cdot NO_3$ grupe jungia du gyvsidabrio atomai, sudarydami du tiltelius:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow O(Hg)_2NH_2 \cdot NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Gyvsidabrio(I) chloridas Hg_2Cl_2 randamas mineralo kalomelio (gr. *Kalos* – gražus + *melas* – juodas) pavidalu. Jis sintetinamas chlorinant gyvsidabrį esant gyvsidabrio pertekliui, redukuojant $HgCl_2$ gyvsidabriu arba alavo(II) chloridu, veikiant $Hg_2(NO_3)_2$ praskiesta druskos rūgštimi arba šarminių metalų chloridais:

$$2HgCl_2 + H_2[SnCl_4] \rightarrow Hg_2Cl_2 + H_2[SnCl_6],$$

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl.$$

Kalomelis (Hg_2Cl_2) yra balti, adatų pavidalo, 7,150 g/cm^3 tankio, netirpstantys vandenyje mikrokristalai, kurie sublimuoja 383 °C, o lydosi 543 °C temperatūroje. Jo tetragoninė struktūra yra sudaryta iš Cl-Hg-Hg-Cl linijinių molekulių.

Kalomelis šildomas tirpsta koncentruotoje nitrato rūgštyje, karališkame vandenyje, chloro ir bromo tirpaluose, taip pat koncentruotuose šarminių metalų chloridų ir bromidų tirpaluose.

Šarmų tirpale kalomelis reaguoja taip:

$$Hg_2Cl_2 + 2KOH \rightarrow Hg + HgO + 2KOCl + H_2O.$$

Amoniako tirpale sudaro jis netirpų vandenyje baltą NH_2HgCl ir gyvsidabrį:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl + 2H_2O.$$

Gyvsidabris nesudaro hidroksidų, nes šie yra nepatvarūs:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow HgO + 2KNO_3 + H_2O,$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow Hg_2O + 2KOH + H_2O.$$

Juodos spalvos Hg_2O yra bazinis, turi redukcinių savybių, sudaro bespalves vandenyje beveik netirpias (išskyrus $Hg_2(NO_3)_2$) druskas. Iš gyvsidabrio(I) junginių patvaresni yra kalomelis Hg_2Cl_2 ir Hg_2SO_4, nors šildomi ir veikiami saulės spindulių jie disproporcionuoja.

Gyvsidabrio(II) junginiai. Jie susidaro disproporcionuojant gyvsidabrio(I) junginiams, oksiduojant chloro arba bromo vandeniu gyvsidabrio(I) junginius. Gyvsidabrio(II) paprasti junginiai turi didelį polinkį sudaryti kompleksinius, net autokompleksinius junginius. Susidaro acido, amoniakatiniai ir chelatiniai kompleksai, kuriuose gyvsidabrio koordinacinis skaičius būna nuo 2 iki 6. Tirpūs vandenyje gyvsidabrio(II) junginiai lengvai hidrolizuojasi, sudarydami bazinius junginius. Reduktoriai gyvsidabrio(II) junginius redukuoja iki gyvsidabrio(I) junginių arba iki gyvsidabrio metalo.

Gyvsidabrio(II) oksidas HgO gamtoje randamas mineralo montroidito pavidalu. Jis sintetinamas 350 °C temperatūroje kaitinant ore (su platinos arba NiO katalizatoriais) gyvsidabrį, termiškai skaidant $Hg(NO_3)_2$, gyvsidabrio(II) druskas veikiant šarmais.

Gyvsidabrio(II) oksidas yra diamagnetiniai, smulkūs geltoni arba stambūs raudoni, ortorombiniai, 11,080 g/cm^3 tankio kristalai, kurie beveik netirpsta vandenyje. Jis tirpsta rūgštyse, sudarydamas atitinkamas druskas. Kaitinamas 400÷500 °C temperatūroje skyla į elementus.

Vandenyje veikiant geltonojo HgO suspensiją chloru, susidaro ClHg-O-HgCl:

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O \rightarrow ClHg\text{-}O\text{-}HgCl + 2HClO.$$

Maišant HgO suspensiją amoniako tirpale, susidaro geltonos spalvos smulkūs Milono bazės kristalai:

$$2HgO + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow HO\text{-}Hg\text{-}NH_2OH - Hg\text{-}OH.$$

Milono bazė vandenyje netirpsta, su rūgštimis sudaro druskas. Milono bazė dehidratuojasi 125 °C temperatūroje ir susidaro jos anhidridas arba imidas:

$$HO\text{-}Hg\text{-}NH_2 - Hg\text{-}OH \rightarrow O(Hg)_2 \cdot NH_2OH \rightarrow O(Hg)_2NH.$$

Gyvsidabrio(II) oksidas naudojamas kitiems gyvsidabrio junginiams, dichloro monoksidui Cl_2O arba hipochlorito rūgščiai HOCl gauti.

Gyvsidabrio(II) nitratas $Hg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ gaunamas 30 °C temperatūroje tirpinant gyvsidabrį 26 % koncentracijos nitrato rūgštyje, esant rūgšties pertekliui:

$$3Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Iš vandeninio tirpalo išsikristalizuoja kiristalohidratas su 1, 2 arba 8 vandens molekulėmis. Jis tirpsta praskiestoje nitrato rūgštyje arba acetone, vandenyje hidrolizuojasi, sudarydamas beveik netirpią bazinę $HOHg\text{-}NO_3$ druską.

Gyvsidabrio(II) nitratas su amoniaku sudaro kompleksinius amoniakatus: $[Hg(NH_3)_2](NO_3)_2$ arba $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$. Praskiesti $Hg(NO_3)_2$ tirpalai su amoniaku sudaro baltos spalvos Milono bazės nitrato nuosėdas:

$$2Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow O(Hg)_2NH_2NO_3 + 3NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Gyvsidabrio(II) chloridas $HgCl_2$, vadinamas sublimatu, tiesiogiai sintetinamas iš elementų, kaitinant 300 °C temperatūroje NaCl ir $HgSO_4$ mišinį:

$$HgSO_4 + 2NaCl \rightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Gaunami bespalviai, smulkūs, 5,450 g/cm^3 tankio ortorombiniai kristalai, kurie lydosi 277 °C temperatūroje. Jie lengvai sublimuoja, tirpsta vandenyje, sudarydami silpnai rūgščius tirpalus:

$$HgCl_2 + HOH \rightarrow Hg(OH)Cl + HCl.$$

Sublimatas turi tendenciją sudaryti autokompleksinį chloridą $Hg[HgCl_4]$, kaip ir vario(II) chloridas $Cu[CuCl_4]$.

Gyvsidabrio(II) sulfatas $HgSO_4$ susidaro veikiant HgO koncentruota sulfato rūgštimi, o paskui iškristalizuojamas iš karštų tirpalų garinant arba tirpinant gyvsidabrį koncentruotoje sulfato rūgštyje:

$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Gyvsidabrio(II) sulfatas sudaro baltos spalvos, 6,470 g/cm^3 tankio ortorombinius kristalus, kurie termiškai skyla 550 °C temperatūroje. Vandenyje sudaro netirpų bazinį $HgSO_4 \cdot 2HgO$ sulfatą.

Gyvsidabrio(II) neutralus karbonatas nežinomas. Labai nepatvarūs yra gyvsidabrio nitridas ir karbidas. Patvarus yra sulfidas HgS, sudarantis juodą ir raudoną atmainas.

Gyvsidabrio(II) junginiai turi oksidacinių savybių:

$$HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow Hg + H_2SO_4 + 2HCl.$$

2.2. SVARBIAUSIŲ NEMETALŲ SAVYBĖS

Iš visų žinomų elementų nemetalai yra B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, H, F, Cl, Br, J ir šeši kilniųjų dujų elementai. Kai kurie nemetalai gamtoje yra plačiai paplitę, ir su jais dažnai susiduriame technikoje ir buityje. Todėl naudinga žinoti tų nemetalų ir jų junginių pagrindines savybes.

2.2.1. DEGUONIS, O

Atominis skaičius 8, masės skaičius 15,99, valentiniai elektronai $2s^2 2p^4$, kiekis Žemės plutoje 45,5 % masės, anijono(II) spindulys 0,136 nm, jonizacijos energija 1313 kJ/mol, skystų dujų tankis 1,728 g/cm^3, lydymosi temperatūra –218,8 °C, virimo –183 °C.

Deguonis yra plačiausiai Žemės plutoje paplitęs elementas. Jis būna molekulinio deguonies O_2, ozono O_3 pavidalo, taip pat įeina į įvairių okso- ir hidroksojunginių sudėtį. Sausame ore yra 20,95 % tūrio arba 23 % masės molekulinio O_2 deguonies.

Technikoje deguonis gaunamas suskystinto oro frakcine distiliacija. Laboratorijoje deguonis gaunamas termiškai skaidant $KClO_3$ (400÷500 °C), $KMnO_4$ (215÷235 °C), HgO (400 °C), H_2O_2 ir kitus daug deguonies turinčius junginius; taip pat jis gaunamas anodo srityje (nikelio elektrodai) oksiduojant ($4HO^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$) natrio šarmo arba natrio chlorido turintį vandenį. Ypač grynas deguonis gaunamas termiškai skaidant kalio permanganatą:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2.$$

Deguonį sudaro 99,76 % izotopo ^{16}O, 0,037 % izotopo ^{17}O ir 0,2 % izotopo ^{18}O.

Deguonis naudojamas vandeniliu arba acetilenu pjaustant metalus, metalų paviršių dirbtinai pasyvuojant, medicinoje, aviacijoje, raketinėje technikoje, metalurgijoje ir t. t. Daug deguonies sunaudojama chemijos pramonėje gaunant sulfato ir nitrato rūgštis, sodą, metalų peroksidus ir kitus cheminius produktus. Deguonies prisotintoje atmosferoje, geriau išnaudojamas kuras, spartėja cheminiai procesai. Skystas deguonis naudojamas sprogdinimo darbuose.

Deguonies molekulės disociacijos energija (945 kJ/mol) rodo, kad ji yra didesnė negu dvigubojo ryšio energija. Be to, deguonis turi paramagnetinių savybių, skystas deguonis yra melsvos spalvos. Todėl manoma, kad tarp atomų deguonies molekulėje yra 0,12 nm atstumas ir atomai tarp savęs sujungti viena paprasta kovalentine jungtimi ir dviem koordinaciniais ryšiais O ≡ O.

Deguonis yra bespalvės, bekvapės ir beskonės, chemiškai aktyvios dujos. Terminė deguonies molekulės disociacija prasideda apie 1500 °C temperatūroje. Esant 0 °C temperatūrai viename cm^3 vandens ištirpsta 0,049 cm^3, o

esant 20 °C, – 0,031 cm^3 deguonies. Deguonis geriau tirpsta organiniuose tirpikliuose. Deguonį adsorbuoja platinos juodasis ir aktyvi medžio anglis. Išlydyti kilnieji metalai adsorbuoja didesnius deguonies kiekius. Pavyzdžiui, 960 °C temperatūroje išlydyto sidabro vienas tūris adsorbuoja 22 tūrius deguonies, kuris sidabrui auštant vėl išsiskiria.

Kambario arba aukštesnėje temperatūroje deguonis oksiduoja daugelį elementų. Deguonis sudaro junginius beveik su visais elementais (išskyrus He, Ar, Kr kilniąsias dujas). Tiesiogiai su deguonimi nereaguoja halogenai, auksas ir platina. Veikiant tamsiais elektros išlydžiais fluoro ir deguonies mišinį, susidaro O_2F_2. Halogenų ir deguonies junginiai gaunami netiesiogine sąveika. Deguonies atmosferoje degdami elementai sudaro oksidus. Kai kurie elementai su deguonimi sąveikauja tik dalyvaujant katalizatoriui.

Elementų ir deguonies sąveikos greitis priklauso nuo elementų savybių, temperatūros ir kontakto. Su deguonimi azoto oksidai, kraujo hemoglobinas, pirogalolas ir vario(I) junginiai pastebimu greičiu reaguoja kambario temperatūroje. Oksidacijos reakcijos greitis didėja didėjant aplinkos temperatūrai. Daugelio oksidacijos reakcijų greitį padidina katalizatoriai.

Triatomis deguonis O_3 yra ozonas. Jis sudaro kampinės struktūros molekulę. Tai nepatvari, melsvos spalvos, diamagnetinė, būdingo aštraus kvapo (gr. *ozon* – skleidžiantis kvapą), stiprių oksidatorių savybių turinti dujinė nuodinga medžiaga. Ozonas kondensuojasi –111,9 °C temperatūroje į kietą juodos spalvos, 1,728 g/cm^3 tankio medžiagą, kuri lydosi –192,5 °C temperatūroje. Skystas ozonas lengvai spogsta, skaidosi į molekulinį deguonį.

Ozonas saugo žemės gyvąją gamtą nuo saulės ultravioletinės spinduliuotės:

$$\tfrac{3}{2}\, O_2 \rightarrow O_3 + 142{,}7 \text{ kJ/mol.}$$

Didžiausia ozono koncentracija yra 20 km atmosferos aukštyje.

Ozonas gaunamas metalizuotuose stiklo vamzdžiuose molekulinį deguonį veikiant tamsiais elektros išlydžiais. Jis susidaro kaip šalutinis reakcijos produktas anodo srityje elektrolizuojant sulfato arba perchlorato rūgščių vandeninius tirpalus. Gauto ozono koncentracija nustatoma titruojant KJ tirpalu:

$$O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow O_2 + J_2 + 2KOH.$$

Ozonas rūgštinėje ir šarminėje terpėje yra stiprus oksidatorius:

$$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O \quad E^0 = 2{,}076 \text{ V},$$

$$O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2HO^- \quad E^0 = 1{,}24 \text{ V}.$$

Žemoje (–10 °C) temperatūroje dujinis ozonas su šarminių metalų hidroksidų granulėmis sudaro ozonidus:

$$5O_3 + 2KOH \rightarrow 2KO_3 + 5O_2 + H_2O.$$

Šarminių ir šarminių žemių metalų ozonidai aukštesnėje temperatūroje skyla į superoksidus ir molekulinį deguonį.

Ozonas naudojamas kaip oksidatorius, dezinfekuojant geriamąjį vandenį ir orą.

Vanduo dengia 70,8 % Žemės paviršiaus ir apie 97 % jo yra mineralizuoti. Vanduo turi daug anomalių savybių. To priežastis yra vandens struktūra. Izoliuotoje vandens molekulėje tarp O-H ryšių yra 104,5° kampas. Vandens du vandenilio atomai ir dvi nepadalytos deguonies atomo elektronų poros sudaro tetraedrinės struktūros vandens molekulę. Kietame ir skystame vandenyje tarp vandens molekulių susidaro keturi vandeniliniai ryšiai ir kietas vanduo turi kvarco, o skystas – tridimito struktūrą. Tirpstant ledui tetraedrinė kvarco struktūra iš dalies suyra ir skystame vandenyje būna nuolat suyrančių ir vėl susidarančių „mirksinčių klasterių" – tvarkingų molekulių salų, vandeniliniai ryšiai tarp molekulių yra nepažeisti. Tokių ryšių buvimas anomaliai keičia vandens savybes.

Vandeniniuose tirpaluose kai kurių tirpinių molekulės ardo, o kai kurių sutvarko vandens struktūrą. Vanduo būna: laisvas fizikinis, adsorbcinis, kristalohidratinis, tarpsluoksninis ir ceolitinis. Šios vandens rūšys skiriasi tankiu, garavimo temperatūra, ryšio su medžiagomis stipriu.

Vanduo katalizuoja daugelį cheminių procesų, sąveikaudamas su aktyviaisiais metalais, išskiria vandenilio dujas, įeina į daugelio akva kompleksų sudėtį, nes jis yra geras elektronų donoras. Alūnų sudėtyje vanduo yra kristalohidratinis: $[M(OH_2)_6][Al(OH_2)_6](SO_4)_2$. Kristalų gardelės vanduo užima jos tuštumas ir vadinamas „gardelės vandeniu". Dodekavolframatofosfato rūgštyje $H_3[P(W_3O_{10})_4]\cdot 29H_2O$ vanduo užpildo tuščią kristalų erdvę.

Kuo didesnis metalo katijono joninis potencialas, tuo lengviau jis hidratuojasi vandenyje.

Panašiai hidratuojasi metalų ir nemetalų oksidai. Prijungdami vandens molekules jie sudaro rūgštinius arba bazinius hidroksidus.

Vanduo turi didelę (78,4) dielektrinę skvarbtį ir yra geras daugelio (ypač polinių molekulių) medžiagų tirpiklis. Vandenyje tirpdamos medžiagos dažnai hidratuojasi ir disocijuoja į elektrolitus. Kuo mažesnė medžiagų kristalinės gardelės energija ir kuo daugiau energijos išlaisvina hidratuodamiesi atomai arba jonai, tuo geriau medžiaga tirpsta vandenyje. Kai kurie bevandeniai jonai hidratuodamiesi keičia savo spalvą arba bespalviai jonai tampa spalvoti.

Vandenilinių ryšių buvimas vandenyje lemia jo maišymąsi su kovalentiniais junginiais. Elementų oksidai su vandeniu sudaro rūgštinius arba bazinius hidroksidus. Rūgščiuosiuose tirpaluose vandenilio jonai tampa $[H_3O]^+$ hidroksonio arba $[H_3O]^+\cdot 8H_2O$ jonais.

Deguonies junginiai su elementais vadinami oksidais. Juose tarp deguonies ir elementų yra tiesioginis ryšys: Li-O-Li, Ca = O, O = Al – O – Al = O, O= Si = O ir t. t.

Oksidai gaunami elementams tiesiogiai sąveikaujant su deguonimi, termiškai dehidratuojant elementų hidroksidus, hidroksidus dehidratuojant higroskopinėmis (H_2SO_{4konc}, P_4O_{10}) medžiagomis, termiškai skaidant karbonatus, nitratus arba oksalatus, redukuojant aukštesnio oksidacijos laipsnio oksidą, oksiduojant žemesnio oksidacijos laipsnio oksidą:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$, $4H_3PO_4 \rightarrow P_4O_{10} + 6H_2O$,

$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$, $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$,

$4HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$, $CaCO_3 \xrightarrow{850\ ^\circ C} CaO + CO_2$,

$HCOOH + H_2SO_{4konc.} \rightarrow CO + H_2SO_4 \cdot H_2O$.

Su deguonimi tiesiogiai nereaguoja azotas, halogenai, auksas, platina ir kilniosios dujos. Oksidų savybes lemia elemento ir deguonies sudaryto cheminio ryšio tipas, jo joniškumo laipsnis. Elementai, kurių jonų spinduliai didesni kaip 0,06 nm, sudaro bazinių savybių oksidus, o kurių jonų spinduliai mažesni kaip 0,04 nm, – rūgštinius. Bazinius oksidus sudarančių elementų neigiamasis elektringumas yra mažesnis negu 1,5, o sudarančių rūgtinius oksidus – didesnis negu 2,0. Bazinius oksidus sudarančių jonų joninis potencialas (*Z/R*) yra mažesnis negu 60 nm^{-1}, o sudarančių rūgštinius oksidus – didesnis negu 90 nm^{-1}. Bazinių ir rūgštinių savybių turintys oksidai vadinami amfoteriniais. Tokius oksidus sudarančių elementų jonų spindulys yra 0,04÷0,06 nm, neigiamasis elektringumas 1,5÷2,0, o joninis potencialas 60÷90 nm^{-1}.

Vienodo stiprio rūgštinių ir bazinių savybių turi galio oksidas ir hidroksidas, o aliuminio oksidas ir hidroksidas yra amfoteriški. Daugelio metalų oksidai turi rūgštinių-amfoterinių arba bazinių-amfoterinių savybių. Pirmieji geriau sąveikauja su bazėmis, o antrieji – su rūgštimis.

	Ga^{3+}	Al^{3+}	Sc^{3+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}
Katijono spindulys,nm	0,062	0,050	0,0745	0,067	0,055	0,0615	0,06	0,0645
Joninis potencialas (Z/R), nm^{-1}	48,4	60,0	40,27	44,77	54,54	48,78	50,0	46,51

Skandžio–geležies elementų eilėje jų katijonų(III) joninio potencialo vertės rodo, kad jie turi bazinių-amfoterinių savybių. Jų oksidus ir hidroksidus

lydant su labai aktyvių metalų oksidais susidaro druskos, o koncentruotuose vandeniniuose tirpaluose metalų hidroksokompleksus sudaro tik su labai stipriais šarmais (natrio, kalio, bario ir stroncio), kurių tirpalų pH > 14.

Šarminių, šarminių žemių metalų ir lantanoidų oksidai su vandeniu sąveikauja ir sudaro bazes $M(OH)_n$; sunkiųjų metalų baziniai ir amfoteriniai oksidai su vandeniu nereaguoja. Rūgštiniai oksidai, išskyrus $n(SiO_2)$, vandenyje sudaro oksorūgštis:

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4.$$

Oksidų hidratai vadinami hidroksidais. Juose prie hidroksidą sudarančio elemento yra prisijungusios O – H grupės, pavyzdžiui, H – O – Ca – O – H.

Bazinių savybių turinčių hidroksidų M-O-H cheminis M – O ryšys yra silpnesnis negu H–O ryšys ir vandeniniuose tirpaluose baziniai hidroksidai atskelia H–O grupes. Amfoterinių savybių hidroksidai rūgštinėje terpėje atskelia H-O grupes, o šarminėje terpėje sudaro hidrokso kompleksus:

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O,$$

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4].$$

Labai aktyvūs metalai savo valentinius elektronus perduoda deguonies molekulėms ir susidaro peroksidai arba superoksidai:

$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2, \qquad K + O_2 \rightarrow KO_2.$$

Peroksiduose ir superoksiduose yra O_2^{2-} arba O_2^- jonų. Abu jonai yra stiprūs oksidatoriai ir redukuojasi į molekulinį deguonį O_2. Peroksidinė grupė su vandeniliu sudaro vandenilio peroksidą H_2O_2, o jo druska – natrio peroksidas Na_2O_2 susidaro natriui sąveikaujant su oro deguonimi. Aktyvesni kalio, rubidžio ir cezio metalai su deguonimi sudaro MO_2 sudėties superoksidus. Peroksidai ir superoksidai vandeniniuose tirpaluose sudaro vandenilio peroksidą:

$$BaO_2 + 2HOH \rightarrow H_2O_2 + Ba(OH)_2,$$

$$4KO_2 + 2HOH \rightarrow 4KOH + 2H_2O_2 + O_2.$$

Rūgštinėje terpėje vandenilio peroksidas redukuojasi:

$$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O \quad E^0 = 1{,}77\ V.$$

Stiprūs oksidatoriai vandenilio peroksidą oksiduoja ir rūgštinėje terpėje:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2,$$

ir šarminėje terpėje:

$$H_2O_2 + 2Fe^{3+} + 2HO^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O + O_2.$$

Vandenilio peroksidas yra termiškai nepatvarus ir skyla, sudarydamas vandenį ir atominį deguonį. Katalizatoriai (Pt, Ag, MnO_2) skilimą paspartina. Jis laikomas plastikiniuose induose, naudojamas kaip oksidatorius, taip pat tekstilei, popieriui balinti.

Žemoje temperatūroje susmulkinti kalio, rubidžio ir cezio hidroksidai su ozonu sudaro ozonidus MO_3:

$$3KOH + 2O_3 \rightarrow 2KO_3 + 2KOH{\cdot}H_2O + \tfrac{1}{2} O_2.$$

Dėl didelių redokso potencialų rūgštinėje ir šarminėje terpėse ozonas naudojamas redokso procesuose:

$$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O \quad E^0 = 2{,}076 \text{ V},$$

$$O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2HO^- \quad E^0 = 1{,}24 \text{ V}.$$

2.2.2. SILICIS, Si

Atominis skaičius 14, atominė masė 28,08, valentiniai elektronai $3s^2 3p^2$, kiekis Žemės plutoje 27,2 % masės, jonizacijos potencialas 786,3 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 1,8, jono(IV) spindulys 0,04 nm, tankis 2,330 g/cm^3, lyd. temperatūra 1420 °C.

Laisvo silicio gamtoje nėra. Jis randamas kvarco, chalcedono arba amorfinio n(SiO_2), silikatų – volastonito $Ca_3Si_3O_9$, forsterito Mg_2SiO_4, fajelito Fe_2SiO_4, forsterito ir fajelito izomorfinio junginio olivino $(Mg,Fe)_2SiO_4$, torito $ThSiO_4$, cirkono $ZrSiO_4$ ir kt. pavidalu, bevandenių aliumosilikatų – albito $NaAlSi_3O_8$, ortoklazo $KAlSi_3O_8$, anortito $CaAl_2Si_2O_3$, berilo $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ ir kt. pavidalu, taip pat hidratuotų aliumosilikatų – talko $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, chrizotilasbesto $Mg_6(OH)_6[Si_4O_{11}]$, kaolinito $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$, muskovito $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ ir kt. mineralų pavidalu.

Techninis silicis gaunamas lydymo krosnyje kvarcą elektra redukuojant koksu, o grynas silicis – termiškai skaidant arba redukuojant nepatvarius silicio junginius, pavyzdžiui, silicio tetrachloridą 900 °C temperatūroje redukuojant cinku arba vandeniliu ar SiJ_4 termiškai skaidant ant volframo vielos. Po to silicis dar gryninamas zoniniu lydymu. Iš gryno silicio gaminami diodai, triodai, tranzistoriai. Silicis nesudaro ilgų -Si-Si- grandinių, nes jų ryšio stipris tesudaro 175 kJ/mol. Tarp silicio atomų įsiterpus deguonies, azoto ir kitų elementų atomams, susidaro patvaresnis siloksaninis -Si-O-Si- ryšys. Tarp silicio junginių tokio tipo ryšiai yra dažni.

Kambario temperatūroje silicis sąveikauja su fluoru. Aukštesnėje temperatūroje (400÷600 °C) silicis reaguoja su siera, halogenais, o esant 1300÷1400 °C, – su anglimi ir azotu. Mineralinės rūgštys su siliciu nereaguoja (išskyrus HF, HF ir HNO_3 mišinį, kurio paviršiuje neleidžia susidaryti SiO_2

apsauginei plėvelei). Silicis tirpsta šarmų tirpaluose, nes reakcijos produktai tirpsta vandenyje.

Pasinaudojant dideliu silicio gimiringumu deguoniui, metalurgijoje siliciu iš metalų lydinių sujungiamas deguonis. Todėl silicis dažnai naudojamas gaminant juodųjų ir spalvotųjų metalų lydinius. Geležies–silicio lydinys ferosilicis (apie 50 % Si) yra atsparus rūgštims. Silicio priedas pagerina liejimo sąlygas, padidina plienų atsparumą korozijai, mechaninį stiprį, tačiau gali padidinti lydinių trapumą. Svarbūs yra geležies, vario ir aliuminio lydiniai, turintys silicio priedą. Lydiniuose silicis būna metalų silicidų, kietų tirpalų arba eutektinių lydinių būvio. Aliuminio–silicio lydinys siluminas (4,5÷14 % Si) yra lengvas ir mechaniškai labai stiprus. Iš gryno silicio gaminami fotoelementai, tranzistoriai ir elektros srovės lygintuvai. Silicio puslaidininkis už germanio puslaidininkį pranašesnis tuo, kad jo yra aukštesnė (silicio – 250 °C, germanio – 75 °C) darbo temperatūra. Daug silicio sunaudojama gaminant silicio organinius junginius ir metalų silicidus. Stiklo, keramikos ir rišamųjų medžiagų gamyboje sunaudojami dideli kiekiai silikatinių, bevandenių (feldšpatų, granitų, žėručių ir t. t.) ir hidratuotų (molių, hidrožėručių, ceolitų ir t. t.) aliumosilikatinių mineralų.

Junginiai. Junginiuose silicis dažniausiai būna +4 oksidacijos laipsnio. Silicio(II) junginiai yra sulfidas SiS ir leikonas SiO. Susidarant silicio(IV) junginiams, cheminiams ryšiams sudaryti silicis panaudoja savo tuščias *3d* elektronų orbitales ir jo junginių termodinaminis patvarumas būna didesnis negu anglies junginių.

Silanai yra silicio ir vandenilio junginiai, jie turi sočiuosius angliavandenilius atitinkančią bendrą formulę. Silenų ir silinų bendros formulės atitinka etileną $CH_2 = CH_2$ ir acetileną H-C≡C-H. Silanai gaunami magnio silicidą veikiant druskos rūgštimi:

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow SiH_4 + 2MgCl_2,$$

$$Mg_3Si_2 + 6HCl \rightarrow Si_2H_6 + 3MgCl_2.$$

Pirmieji silanai (SiH_4 ir Si_2H_6) yra dujos, tolimesnieji (Si_3H_8 ir Si_4H_{10}) – skysčiai, o kiti yra kietos, bespalvės, būdingo kvapo nuodingos medžiagos. Silanai vandenyje netirpsta, ore savaime užsidega ir dažnai sprogsta. Chemiškai silanai yra aktyvesni negu alkanai, šarminiame vandenyje silanai hidrolizuojasi:

$$SiH_4 + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 4H_2.$$

Su rūgštimis silanai nereaguoja, o su halogenais sudaro silanhalogenidus:

$$SiH_4 + Cl_2 \rightarrow SiH_3Cl + HCl.$$

Silanai naudojami kaip reduktoriai ir sintetinant silicio organinius junginius. Silenai ir silinai yra labai nepatvarūs.

Silikonai gaunami veikiant halogensilanus Grinjaro reagentu:

$$SiCl_4 + 3MgClR \rightarrow SiR_3Cl + 3MgCl_2.$$

Grinjaro reagentas gaunamas veikiant magniu organinius halogenidus:

$$RCl + Mg \rightarrow RMgCl.$$

Hidrolizuojant gautą trialkil (triaril) chlorsilaną SiR_3Cl, susidaro trialkil (triaril) hidroksilsilanas SiR_3OH, kuris kondensuojasi su trialkil (triaril) chlorsilanais ir sudaro silikonus:

$$SiR_3Cl + HOR_3Si \rightarrow R_3Si - O - SiR_3 + HCl.$$

Silicio organiniai polimerai skirstomi į tris grupes:

1) makromolekulės, kurios yra apsuptos organinių radikalų. Jose yra Si – O – Si, Si – N – Si, Si – O –Si –N – Si, Si – O – Ti, Si – O - Al - grandys. Tai silikoninės medžiagos;
2) silicio organiniai polimerai, kurių makromolekulėse yra grandžių, turinčių anglies, silicio ir deguonies atomus $-CH_2 - Si - O -$:

$$-CH_2 - \underset{|}{Si} - O - \underset{|}{Si} - CH_2 -;$$

3) silicio organiniai junginiai, turintys grandis - CH_2-CH - $Si(CH_3)$.

Susidaro linijinės arba šakotos grandinės, rečiau ciklinės struktūros. Jų gamtoje nėra, taigi tai yra sintetinės medžiagos.

Silicidai yra metalų ir silicio junginiai. Silicis aliuminio, aukso, sidabro lydinyje nereaguodamas tirpsta. Su kitais metalais silicis sudaro silicidus. Silicidai susidaro metalų hidridus veikiant siliciu arba metalų oksidus veikiant karborundu:

$$2MgO + SiC \rightarrow Mg_2Si + CO_2.$$

Pagal cheminio ryšio tipą silicidai skirstomi į joninius-kovalentinius, kovalentinius ir metališkuosius. Pirmajai silicidų grupei priskirtini s metalų silicidai; kovalentinių silicidų grupei priskiriami *sp* elementų silicidai, o metališkųjų – *d* metalų silicidai.

Joninius-kovalentinius silicidus sudaro šarminiai ir šarminių žemių metalai, taip pat vario ir cinko šeimų metalai. Jie tiesiogiai sintetinami inertiškoje aplinkoje sąveikaujant šarminiams (500÷700 °C) ir šarminių žemių (1000÷1200 °C) metalams su smulkiai dispersiniu kvarcu. Tokio tipo siliciduose tarp metalo ir silicio atomų yra joninis ryšys, o tarp silicio atomų – kovalen-

tinis ryšys. Šarminių metalų silicidų struktūroje silicio atomai sudaro izoliuotus tetraedrus $[Si_4]^{4-}$, kuriuos supa 16-os šarminių metalų atomai, sudarydami MSi sudėties silicidus. Šarminių metalų monosilicidai 500÷600 °C temperatūroje praranda dalį metalo atomų ir sudaro KSi_6 nestechiometrinius sudėtingus junginius. Natris polisilicidų nesudaro. Šarminių žemių metalų silicidai yra M_2S sudėties. Kalcio silicide Ca_2Si silicio atomai vienas nuo kito yra izoliuoti, silicide CaSi susidaro Ca-Si grandinės, o $CaSi_2$ gardelėje – sluoksniai. Magnio silicidas Mg_2Si yra puslaidininkis. Šarminių metalų silicidai termiškai nepatvarūs, energingai sąveikauja su vandeniu. Drėgname ore KSi sprogsta, NaSi – užsidega. Jie aktyviai sąveikauja su rūgštimis, lėčiau su praskiestų šarmų tirpalais. Šarminių metalų silicidai yra stiprūs reduktoriai.

Šarminių žemių metalų silicidai cheminiu požiūriu yra patvaresni. Juos ardo praskiestų rūgščių tirpalai, vandenyje lėtai išskiria vandenilį, neužsidega ir nesprogsta.

Joninių-kovalentinių silicidų savybės

Silicidas	Gardelė	Tankis, g/cm^3	Lyd. t-ra, °C	Skil. t-ra, °C
NaSi	Monoklininė	1,12	-	600
Mg_2Si	Kubinė	2,0	1070	-
KSi	Kubinė	1,76	-	450
Ca_2Si	Rombinė	2,12	1000	-
KSi_6	Kubinė	-	-	580
CaSi	Rombinė	3,21	1245	-
$CaSi_2$	Romboedrinė	2,41	1020	-

Kovalentinius silicidus sudaro elementai, išoriniame elektronų sluoksnyje turintys s ir p elektronų. Juose tarp elemento ir silicio atomų susidaro kovalentiniai ryšiai. Silicido pavadinimas yra sąlyginis, nes elementų neigiamasis elektringumas (boro – 2,0, silicio – 1,80, anglies – 2,50, azoto – 3,0, deguonies –3,5, fosforo – 2,10, sieros – 2,50 ir t. t.) labai skiriasi. Todėl tiksliau juos būtų vadinti silicio boridais, silicio karbidais ir t. t.

Karborundas SiC gaunamas elektros krosnyse 2000÷2200 °C temperatūroje lydant kvarcinį smėlį (SiO_2) su koksu:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO.$$

Tai kubinės (esant priemaišų) arba heksagoninės singonijos, 9,5÷9,7 kiečio (pagal Moso skalę), laidūs elektrai, atsparūs rūgštims ir korozijai kristalai, kurie lydosi su šarmais. Kvarcas su anglimi pradeda reaguoti 1000 °C temperatūroje: pradžioje susidaro silicis, o paskui ir SiC. Grynas karborundas yra bespalvis, ore užsidega 800 °C temperatūroje. Karborundą veikia tik HF ir

$HF+HNO_3$ rūgščių mišinys. Karborundas naudojamas kaip abrazyvas, iš jo kristalų gaminami detektoriai ir varžos.

Metališkuosius silicidus sudaro *d* metalai. Jie gaunami 800÷1200 °C temperatūroje inertiškoje aplinkoje tiesiogine sinteze iš elementų; oksidus redukuojant siliciu ($MO + 2Si \rightarrow MSi + SiO$) ir pašalinant lakų SiO; redukuojant metalų oksidus silicio karbidu ($MO + SiC \rightarrow MSi+CO$); redukuojant metalo ir SiO_2 mišinį aliumotermiškai arba magnotermiškai; redukuojant (1000÷1800 °C) metalo ir $SiCl_4$ mišinį vandeniliu.

Tarp metalo ir silicio atomų metališkuosiuose siliciduose yra ir kovalentiški, ir metališkieji cheminiai ryšiai. Didėjant metališkuosiuose siliciduose silicio atomų skaičiui, jų struktūra tampa sudėtinga. Esant mažesniam silicio atomų skaičiui, juose yra tipiški metališkieji ryšiai ir metališkoji struktūra, kurioje yra izoliuoti silicio atomai. Didėjant silicio atomų skaičiui, metališkuosiuose siliciduose susidaro dviejų silicio atomų Si-Si grupės ir silicio atomų karkasinė struktūra.

Metališkųjų silicidų lydymosi temperatūra yra žemesnė negu jį sudarančio metalo. Tuo jie skiriasi nuo boridų, karbidų ir nitridų, Kai kurie šios grupės

Metališkųjų silicidų savybės

Silicidas	Gardelė	Tankis, g/cm^3	Lyd. t-ra, °C
TiSi	Rombinė	4,21	1920
$CrSi_2$	Heksagoninė	5,0	1550
$TiSi_2$	Rombinė	4,13	1540
$MoSi_2$	Tetragoninė	6,24	2050
VSi_2	Heksagoninė	4,66	1660
WSi_2	Tetragoninė	9,25	2165
V_2Si	Kubinė	5,74	1730
FeSi	Kubinė	6,16	1410
$TaSi_2$	Heksag.	9,10	2200
$FeSi_2$	Tetrag.	5,06	1210

silicidai yra puslaidininkiai. Metališkieji silicidai chemiškai yra inertiški, šaltose praskiestose ir koncentruotose rūgštyse netirpsta, ne tokie patvarūs yra šarmų tirpaluose. Metališkieji silicidai atsparūs oksidacijai, ypač susidarius jų paviršiuje apsauginei SiO_2 plėvelei.

Halogenidai. Žinomi monosilaniniai, polisilaniniai ir kompleksiniai halogenidai. Daugiausiai naudojami monosilaniniai halogenidai:

Halogenidas	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiJ_4
Lyd. t-ra, °C	–90	–68	5	120
Virimo t-ra, °C	–95	57	153	290
Susidarymo ΔH^0, kJ/mol.	–1560	–710	–450	–200

Tetrahalogensilanai yra tiesiogiai sintetinami. Su siliciu kambario temperatūroje reaguoja tik fluoras, o kiti Si halogenidai gaunami kaitinant. Silicio tetrafluorido dujos gaunamos kaitinant kvarcą su fluorito CaF_2 mineralu:

$$3SiO_2 + 2CaF_2 \rightarrow SiF_4 + 2CaSiO_3.$$

Silicio tetrachloridas gaunamas kaitinant kvarco ir kokso mišinį chloro atmosferoje :

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + 2CO.$$

Silicio tetrafluoridas HF rūgštyje sudaro stiprią kompleksinę heksafluorosilikato rūgštį $H_2[SiF_6]$, egzistuojančią tik vandeninių tirpalų pavidalu. Heksafluorosilikato rūgštimi fluorinamas vanduo. Jos druskos – heksafluorosilikatai (išskyrus Na, K ir Ba druskas) gerai tirpsta vandenyje ir hidrolizuojasi:

$$(NH_4)_2[SiF_6] + 2HOH \rightarrow 2NH_4F + 4HF + SiO_2.$$

Natrio heksafluorosilikatas naudojamas kaip medienos antiseptikas, taip pat gaminant emalius, glazūras, rūgštims atsparų cementą, grunte sudarant vandeniui nelaidų sluoksnį. Floruojant karbonatines uolienas, vyksta reakcija:

$$Mg[SiF_6] + 2CaCO_3 \rightarrow SiO_2 + 2CaF_2 + MgF_2 + 2CO_2.$$

Vandenyje $SiCl_4$ hidrolizuojasi ir sudaro silpną H_4SiO_4 rūgštį ir HCl dujas. Analogiško $H_2[SiF_6]$ komplekso silicio tetrachloridas nesudaro, nes Cl^- anijono spindulys (0,181 nm) yra didesnis negu fluorido F^- (0,133 nm) anijono. Suglaudintų chlorido jonų tuštumoje silicio katijonas net tašku negali liesti visų chlorido anijonų.

Tetrabrom- ir tetrajodsilanai gaunami kaitinant $SiCl_4$ su HBr arba HJ.

Silicio oksidai. Patvarus yra kristalinis kvarcas n(SiO_2) ir nepatvarus leikonas n(SiO). Manoma, kad egzistuoja dar ir Si_2O_3 sudėties silicio oksidas.

Monoksidas n(SiO) leikonas gaunamas 1250÷1300 °C temperatūroje kaitinant SiO_2 ir Si mišinį. Susidaro tamsios spalvos dervos pavidalo amorfinis produktas. Monoksido kubiniai 2,130 g/cm^3 tankio kristalai gauti 1800 °C temperatūroje. Esant 400÷700 °C, silicio monoksidas disproporcionuoja į SiO_2 ir Si. Ar egzistuoja kristalinis silicio monoksidas dar diskutuojama.

Silicio dioksidas SiO_2 sudaro daug (kvarco, tridimito, kristobalito, pluoštinio, koezito ir kitito) modifikacijų. Silicio(IV) oksidas lengvai sudaro 2,200 g/cm^3 tankio stiklus, kaitinamas keičia savo atmainas:

$$\alpha\text{-kvarcas} \xrightarrow{573\ ^\circ C} \beta\text{-kvarcas} \xrightarrow{870\ ^\circ C} \alpha\text{- tridimitas} \xrightarrow{1470\ ^\circ C} \rightarrow \alpha\text{ -kristobalitas}$$

Manoma, kad tridimitas nėra patvari silicio oksido atmaina, nes tridimito egzistavimo temperatūros srityje susidaro kristobalitas.

Žemoje temperatūroje patvari α-kvarco modifikacija yra bespalviai, trigoninės struktūros, 2,650 g/cm^3 tankio kristalai, kurie 573 °C temperatūroje didina tūrį 10 % ir persigrupuoja į β-kvarco heksagoninius 2,533 g/cm^3 tankio kristalus. Kvarcas vandenyje labai menkai tirpsta, rūgštyse netirpsta, bet tirpsta šarmų tirpaluose. Kvarcas lydosi 1690 °C temperatūroje. Cheminis kvarco aktyvumas didėja, jam tapus kristobalitu. Silicio dioksidas aktyviai reaguoja su HF ir HF+HNO_3 rūgščių mišiniu. Kvarcas sudaro kvarco gyslas ir būna kvarcinio smėlio pavidalo. Grynas kvarcas vadinamas kalnų krištolu. Tai bespalvė skaidri medžiaga. Kalnų krištolą priemaišos nudažo įvairiomis spalvomis: pilka (rauchtopazas), juoda (morionas), violetine (ametistas), geltona citrinos spalvomis. Chalcedonas, agatas, jaspis turi subkristalinę struktūrą, o opalas ir heizeritas – amorfinę.

Silicio(IV) oksidas naudojamas stiklo, cemento, keramikos gamyboje, gaminant cemento skiedinius ir silikatines plytas, o gryni kvarco kristalai – radiotechnikoje, gaminant ultragarso aparatūrą. Technikoje naudojami silicio dioksido monokristalai.

Lydant silicio dioksidą su šarminių ir šarminių žemių metalų oksidais, hidroksidais arba karbonatais, gaunami metalų silikatai. Natrio silikatas tirpsta vandenyje ir yra vadinamas skystuoju stiklu.

Silikato rūgščių bendra formulė $nSiO_2 \cdot mH_2O$. Monomerinė gryna rūgštis gaunama hidrolizuojant $SiCl_4$:

$$SiCl_4 + 4HOH \rightarrow H_4SiO_4 + 4HCl.$$

Didesnės koncentracijos tirpaluose aukštesnėje temperatūroje silikato rūgštis polikondensuojasi ir sudaro polisilikato rūgštis:

disilikato rūgštį:

$$(HO)_3SiOH + HOSi(OH)_3 \rightarrow (HO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O,$$

trisilikato rūgštį:

$$(HO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_2OH + HOSi(OH)_3 \rightarrow (HO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_2\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O.$$

Šarminių metalų metasilikatus veikiant mineralinėmis rūgštimis, gaunama metasilikato rūgštis $SiO_2 \cdot H_2O$ arba H_2SiO_3. Tai yra polimerinės struktūros junginys. Išdžiovinus metasilikato rūgštį, gaunama puri, akyta silikagelio masė, turinti gerų adsorbcinių savybių.

Silikato rūgščių struktūros vienetas yra $[SiO_4]^{4-}$ tetraedras. Jungdamiesi tarp savęs, $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrai sudaro trijų $[Si_3O_9]^{6-}$, keturių $[Si_4O_{12}]^{8-}$ arba šešių $[Si_6O_{18}]^{12-}$ tetraedrų žiedus, ilgas silimanitines (vienoje tiesės pusėje) arba pi-

roksenines (abiejose tiesės pusėse) grandines. Kondensuodamosi tarpusavyje, silimanitinės grandinės sudaro silimanitines, o pirokseninės grandinės – amfibolines juostas.

Gamtiniuose silikatuose – forsterite Mg_2SiO_4, fajelite Fe_2SiO_4, olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ ir aliumosilikate silimanite yra izoliuotų tetraedrų. Diortosilikatinės struktūros tortvaitite $Sc_2[Si_2O_7]$, gelenite $Ca_2Al[Si_2O_7]$, okermanite $Ca_2Mg[Si_2O_7]$, rankinite $Ca_3[Si_2O_7]$ struktūros vienetas yra $[Si_2O_7]^{6-}$ dimeras. Prie šios grupės silikatų priskiriami žiedinės (trinarės) struktūros volastonitas $Ca_3Si_3O_6$, šešianarės struktūros berilas $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ ir kt.

Silimanitinės grandinės sudaro silimanitines juostas su $[Si_4O_{10}]^{4-}$ struktūros vienetu, o pirokseninės grandinės – amfibolines juostas su $[Si_4O_{11}]^{6-}$ struktūros vienetu. Silimanitinių juostų struktūrą turi molių mineralai (kaolinitas $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ ir montmorilonitas $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]\cdot nH_2O$), o amfibolinių juostų – asbestas $Mg_3[Si_4O_{11}]\cdot 3Mg(OH)_2$. Karkasinę struktūrą turi feldšpatai (analcimas $NaAlSi_3O_8$, ortoklazas $KAlSi_3O_8$ ir anortitas $CaAl_2Si_2O_8$), o ceolitai (analcimas $NaAlSi_2O_6\cdot H_2O$ ir kiti) turi aliumosiloksaninius Si-O-Al ryšius. Jų Si_4O_8 struktūros fragmente vienas silikato tetraedras izomorfiškai yra pakeistas aliuminato $[AlO_4]^{5-}$ tetraedru, pavyzdžiui, muskovite $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$.

Klasifikuojant silikatus ir aliumosilikatus pagal jų struktūrą, būtina atsisakyti anksčiau plačiai taikytos metodikos – rašyti mineralus kaip oksidus. Pavyzdžiui, anksčiau rankinitas buvo rašomas $3CaO\cdot 2SiO_2$, berilas – $3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$, todėl negalima buvo suprasti jų struktūros. Dabar tuos mineralus užrašius $Ca_3[Si_2O_7]$ arba $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, galima suprasti ne tik jų cheminę, bet ir mineralinę sudėtį bei struktūrą. Didžiausią įtaką silikatų savybėms turi jų struktūra. Ji lemia silikatų tankį, kietį, cheminį aktyvumą ir t. t.

Silikatų technologija skirstoma į stiklo, keramikos ir rišamųjų medžiagų technologijas. Stiklo būvį gali sudaryti vieninės (S, Se, Te, Si, B ir kt.) ir sudėtinės (B_2O_3, SiO_2, P_4O_{10}, As_2O_3, TiO_2, PbO ir kt.) polimerinės struktūros medžiagos. Išlydytos tos medžiagos nespėja išsikristalizuoti iš lydalo ir lieka stiklo būsenos. Stiklo struktūra yra sudaryta iš daugiau ar mažiau tvarkingų salų – kristalitų amorfinėje masėje. Stiklas būna skaidrus ir matinis. Langų stiklą sudaro $Na_2O\cdot CaO\cdot 6SiO_2$ įkrova, išlydyta 1350÷1400 °C temperatūroje. Staiga ataušintas išlydytas grynas kvarcinis smėlis sudaro kvarcinį stiklą. Gaminant optinį stiklą, į jo įkrovą dedama BaO, PbO ir B_2O_3 priedų.

Degant 1100÷1200 °C temperatūroje gamtinius molius, gaunami keramikos dirbiniai, sucementuoti į monolitą keramine šuke. Karbonizuojantis feldšpatams, susidarė gamtiniai moliai:

$$4KAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 4H_2O \rightarrow Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] + 2K_2CO_3 + 8SiO_2.$$

Be kaolinito, montmorilonito ir kitų molio mineralų, gamtiniuose moliuose yra karbonatų, kvarcinio smėlio ir geležies junginių priemaišų. Moliai

yra plastiški, džiūdami traukiasi, vandenyje brinksta. Keramika skirstoma į statybinę, dailiąją (porcelianas, fajansas) ir techniškąją. Porceliano formavimo mišinyje būna 50 % kaolino, 25 % feldšpatų ir 25 % kvarco. Porcelianas degamas, iki jo šukė visiškai sukepa. Keramika ir fajansas degami, iki susidaro pakankamas šukės kiekis, kad gaminiai būtų mechaniškai stiprūs.

Iš feldšpato, marmuro, kaolino ir kvarcinio smėlio gaminamos glazūros. Jomis dengiami porceliano ir fajanso paviršiai. Apdegtų keraminių dirbinių (frita) paviršių padengus glazūra, jie vėl degami, kol glazūra išsilydo.

Metalų paviršiai emaliuojami mišiniais, kurių sudėtis panaši į glazūrų, tik į emalius dedama TiO_2, PbO ir kitų oksidų priedų. Glazūros ir emaliai būna ir spalvoti. Spalvą suteikia mineraliniai pigmentai.

Didelę gaminamų rišamųjų medžiagų dalį sudaro cementai ir įvairūs rišikliai. Vandeniu užmaišyti cemento ir užpildo mišiniai kietėja savaime. Daugiausia sunaudojama portlandcemenčio. Jis gaminamas sukamosiose krosnyse 1450÷1550 °C temperatūroje išdegus klinčių ir molio (santykiu 3:1) miltelius (sausasis gamybos būdas) arba šlamą (šlapiasis gamybos būdas). Gautos pilkai juodos spalvos granules vadinamos klinkeriu. Į klinkerį pridėjus trepelio, opokos arba dolomito (10÷20 %) ir gamtinio gipso (2,5÷5,0 %) priedų ir sumalus, gaunamas portlandcementis. Portlandcemenčio vidutinė cheminė sudėtis: 18,25 % SiO_2, 56÷66 % CaO, 4÷12 % Al_2O_3, 2÷5 % Fe_2O_3, 1÷5 % MgO, 0,5÷2,5 % SO_3, 0÷2 % R_2O (R = K ir Na).

Išdegtame portlandcementyje būna trikalcio silikato $3CaO{\cdot}SiO_2$ (alito), dikalcio silikato $2CaO{\cdot}SiO_2$ (belito), trikalcio aliuminato $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ ir tetrakalcioaliumoferito $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ (celito). Vandeniu užmaišius portlandcementį, jo mineralai hidratuojasi ir hidrolizuojasi, susidaro hidrosilikatai, hidroaliuminatai, hidroaliumosilikatai ir geležies(III) oksido hidratas. Koloidinės arba subkristalinės struktūros naujadarai sujungia portlandcemenčio ir užpildų grūdelius į monolitą.

2.2.3. ANGLIS, C

Atominis skaičius 6, atominė masė 12,01, valentiniai elektronai $2s^2 2p^2$, kiekis Žemės plutoje 0,018 %, jonizacijos potencialas 1086,1 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 2,5, jono(IV) spindulys 0,015 nm, tankis 3,514 g/cm^3, lydymosi temperatūra 3880 °C.

Anglis yra svarbiausias gyvosios gamtos elementas. Anglies junginių gausumą lemia jos geba sudaryti patvarias -C-C-C- (ryšio energija – 367 kJ/mol) grandines. Tarp anglies atomų susidarant dvigubiesiems C = C arba trigubiesiems C ≡ C ryšiams, sutrumpėja tarpatominis atstumas ir sustiprėja cheminis ryšys. Sužadinus anglies atomo $2s^2$ elektronus, anglis gali sudaryti +4 oksidacijos laipsnio junginius.

Gamtoje plačiai paplitę šarminių ir šarminių žemių metalų karbonatai: klintys, kreida, marmuras $CaCO_3$, magnezitas $MgCO_3$, dolomitas $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, potašas K_2CO_3, sideritas $FeCO_3$, cerusitas $PbCO_3$, rodochrozitas $MnCO_3$.

Anglis sudaro kelias alotropines modifikacijas: deimantą, grafitą ir karbiną. Deimantas ir grafitas yra gamtinės, o karbinas – sintetinė anglies atmaina.

Grafitas yra tamsiai pilkos spalvos, metališkojo blizgesio, sluoksniuotos struktūros, minkšta medžiaga. Tarp grafito sluoksnių susidarantis 0,335 nm atstumas lemia jo silpną ryšį, todėl mechaniškai paveikti sluoksniai lengvai slenka.

Deimantas yra skaidri, kristalinė, 3,510 g/cm^3 tankio, labai kieta (kietis pagal Moso skalę 10), laidi elektrai ir šilumai medžiaga. Atstumas tarp atomų – 0,154 nm. Deimantas atsparus rūgštims ir šarmams, kaitinamas 800 °C temperatūroje užsidega ore, o beorėje erdvėje 2500 °C temperatūroje virsta grafitu. Deimanto masės vienetas (200 mg) vadinamas karatu. Šlifuoti deimantai vadinami briliantais.

Akmens ir medžio anglys turi grafito struktūrą. Koksas gaunamas be oro 1000 °C temperatūroje kaitinant akmens anglis.

Karbinas gaunamas oksiduojant acetileną. Po *sp* elektronų hibridizacijos susidaro – C ≡ C – C ≡ C – juodi linijinės struktūros milteliai, turintys puslaidininkių savybių. Gautas linijinės struktūros = C = C= C= C= α-karbinas vadinamas polikomulenu. Ozonas karbiną oksiduoja iki oksalo, o polikomuleną – iki karbonato rūgšties.

Metane CH_4, chlormetane CH_3Cl, dichlormetane CH_2Cl_2, trichlormetane $CHCl_3$ ir anglies tetrachloride CCl_4 anglies oksidacijos laipsnis atitinkamai yra –4, –2, 0, +2 ir +4. Angliavandeniliai neturi nei rūgštinių, nei bazinių savybių. Jų savybes nagrinėja organinė chemija. Anglis su deguonimi sudaro CO, C_2O_3 ir CO_2 oksidus, patvarius CX_4 halogenidus.

Junginiai. Angliavandeniliai yra metano CH_4 homologai, kurių bendra formulė yra C_nH_{2n+2}. Metanas sudaro 94 % gamtinių dujų sudėties. Technikoje jis gaunamas P. Sabatjė metodu, t. y. kaitinant CO ir H_2 mišinį nikelio katalizatoriaus paviršiuje. Laboratorijoje metanas gaunamas hidrolizuojant metaninius Be_2C ir Al_4C_3 karbidus arba kaitinant natrio acetatą ir natrio šarmą tirpale:

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3.$$

Metanas yra bespalvės, bekvapės (lydymosi temperatūra –182 °C , virimo temperatūra –161 °C) dujos, vandenyje sudaro $CH_4 \cdot 6H_2O$ hidratą, ore, esant 5÷15 % koncentracijai, sudaro sprogstamą mišinį. Su halogenais metanas vandenilio atomus nuosekliai keičia halogenų atomais.

Acetilenas H–C≡C–H gaunamas hidrolizuojant acetilenidinius karbidus:

$$CaC_2 + 2HOH \rightarrow H_2C_2 + Ca(OH)_2.$$

Tai termiškai nepatvarus, organinėje chemijoje sintezei naudojamas junginys. Technikoje acetilenas naudojamas metalams pjauti.

Karbidai – metalų ir kai kurių nemetalų junginiai su anglimi. Tai kieti, netirpūs tirpikliuose junginiai. Jie skirstomi į druskinius, kovalentinius, įterptinius ir Fe_3C tipo.

Druskinius karbidus sudaro periodinės sistemos pirmųjų trijų grupių metalai. Pagal hidrolizės produktą jie skirstomi į metaninius (Be_2C, Al_4C_3), kurie hidrolizės metu išskiria metaną CH_4, ir acetilenidinius (CaC_2, Na_2C_2, Cu_2C_2, Ag_2C_2, MgC_2 ir t. t.), kurie veikiami vandens išskiria acetileną H-C≡C-H.

Kai kurių karbidų savybės

Karbidas	Lyd. t-ra, °C	Tankis, g/cm^3	Gardelė	Susidarymo - ΔH^0, kJ/mol
Be_2C	2150	2,440	Kubinė	-
Al_4C_3	2800	2,990	Romboedrinė	129,4
MgC_2	-	2,070	Tetragoninė	87,9
CaC_2	2300	2,220	Tetragoninė	62,8
SiC	2300	3,200	Kubinė	-
$B_{12}C_4$	2250	2,520	Romboedrinė	58,6
TiC	3140	4,920	Kubinė	183,8
VC	2830	5,460	Kubinė	117,2
Mo_2C	2690	8,900	Heksagoninė	–17,6
WC	2600	1,000	Heksagoninė	–38,1
Fe_3C	1650	6,890	Rombinė	–22,60

Gigantiškas makromolekules sudaro kovalentinio tipo SiC ir B_4C ($B_{12}C_3$) karbidai. Jie yra labai kieti, lydosi aukštoje temperatūroje, chemiškai inertiški. Karborundo SiC tanki kubinė gardelė panaši į deimanto. Boro karbidas sudaro romboedrinius kristalus, kuriuose boro atomai sudaro B_{12} grupes, o anglies atomai užima struktūros tuštumas.

Įterptiniuose karbiduose struktūros skeletą sudaro metalo atomai, o anglies atomai užpildo tankios sanglaudos kubinės arba heksagoninės struktūros tuštumas. Tai įvyksta, kai anglies ir metalo spindulių santykis yra 0,41÷0,59. Anglies atomams įsiterpiant į metalų struktūrą, metalų atomai atstumiami. Technikai labai svarbūs yra kieti ir kaitrai atsparūs TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Mo_2C ir WC karbidai.

Cementito Fe_3C tipo (Mn_3C, Fe_3C, Co_3C, Ni_3C) karbidų romboedrinė struktūra yra sudėtingesnė negu įterptinių karbidų. Geležies atomai sudaro tribriaunes prizmes, kurių centre yra izoliuoti anglies atomai. Panašią struktūrą turi ir Mn_3C. Labai nepatvarūs kobalto ir nikelio karbidai turi kitokią struktūrą.

Cementito tipo karbidai lydosi žemesnėje temperatūroje, tirpsta praskiestose mineralinėse rūgštyse, išskirdami angliavandenilius ir vandenilį.

Halogenidai. Tik CF_4 sintetinamas tiesiogiai. Anglies tetrachloridas gaunamas chlorinant CS_2:

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Halogenidas	CF_4	CCl_4	CBr_4	CJ_4
Agregatinė būsena	Dujos	Skystis	Kietas	Kietas
Lydymosi temperatūra, °C	–184	–23	90	171
Virimo temperatūra, °C	–128	77	189	90 sublimuoja

Anglies tetrabromidas ir tetrajodidas gaunami veikiant anglies tetrachloridą aliuminio bromidu arba jodidu:

$$3CCl_4 + 4AlBr_3 \rightarrow 3CBr_4 + 4AlCl_3.$$

Anglies tetrafluoridas CF_4 yra chemiškai inertiška medžiaga. Anglies difluordichloridas CF_2Cl_2 yra vadinamas freonu ir technikoje naudojamas kaip šaltnešis (verda –30 °C temperatūroje). Freonas yra chemiškai inertiškos dujos.

Anglies tetrachloridas CCl_4 netirpsta vandenyje, nedega, dalyvaujant katalizatoriui hidrolizuojasi verdančiame vandenyje, naudojamas gesinant gaisrus, tirpinant riebalus.

Anglies oksidai. Žinomi du patvarūs CO ir CO_2 ir trys nepatvarūs C_3O_2, C_5O_2 ir $C_{12}O_9$ oksidai.

Trikarbodioksido C_3O_2 bespalvės dujos gaunamos dehidratuojant P_4O_{10} malono $C(OH)HCH_2C(OH)H$ rūgštį. Gaunamas linijinės struktūros O=C=C=C=O junginys.

Anglies(II) oksidas CO technikoje vadinamas smalkėmis ir gaunamas vandens ($CO + H_2$) arba generatorinių ($CO + N_2$) dujų pavidalu, 1000 °C temperatūroje kaitinant vandens garuose arba ore anglį:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2, \qquad 2C + 4N_2 + O_2 \rightarrow 2CO + 4N_2.$$

Laboratorijoje CO gaunamas skruzdžių rūgštį dehidratuojant (140 °C) koncentruota sulfato rūgštimi:

$$HCOOH + H_2SO_4 \rightarrow CO + H_2SO_4 \cdot H_2O.$$

Su kraujo hemoglobinu CO dujos sudaro patvarų Hb·CO junginį ir neleidžia jam prisijungti ir pernešti deguonies.

Anglies(II) oksidas yra bespalvės, bekvapės, chemiškai nesočios, nuodingos dujos. Su metalų milteliais CO sudaro karbonilinius kompleksinius

vienbranduolius, dvibranduolius ir daugiabranduolius junginius: $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ ir t. t. Tirpdamas šarmuos CO sudaro formiatus

$$CO + NaOH \rightarrow HCOONa,$$

kurie kaitinami sudaro oksalatus:

$$2HCOONa \xrightarrow{370\ ^\circ C} Na_2C_2O_4 + H_2.$$

CO molekulėje, kaip ir N_2 molekulėje, tarp C ir O atomų susidaro trigubasis, (du kovalentiniai ir vienas koordinacinis) ryšys. Todėl CO ir N_2 yra izosterai, t. y. turintys vienodą elektronų skaičių.

Priklausomai nuo sąlygų CO su vandeniliu gali sąveikauti skirtingai:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ 300\ ^\circ C} CH_4 + H_2O,$$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO,\ 350\ ^\circ C,\ 250\ atm} CH_3OH.$$

Kambario temperatūroje CO nereaguoja su oro deguonimi, ozonu ir vandenilio peroksidu. Jį oksiduoja $KMnO_4$ ir J_2O_5. Aukštesnėje temperatūroje išryškėja CO redukcinės savybės, jis geba redukuoti daugelio metalų oksidus iki laisvo metalo. Su sunkiųjų metalų chloridais CO sudaro kompleksinius junginius, pavyzdžiui, $[CuCO(OH_2)_2]Cl$.

Fosgenas $COCl_2$ susidaro saulės šviesoje sąveikaujant CO ir chlorui. Karbonilchloridas yra bespalvės, nuodingos, drėgno šieno kvapo dujos. Jos suskystėja 8 °C temperatūroje, vandenyje hidrolizuojasi:

$$COCl_2 + 2HOH \rightarrow H_2CO_3 + 2HCl.$$

Anglies(IV) oksidas CO_2 technikoje gaunamas kaitinant karbonatus:

$$CaCO_3 \xrightarrow{850\text{-}910\ ^\circ C} CaO + CO_2.$$

Temperatūra, kurioje CO_2 slėgis tampa lygus vienai atmosferai, vadinama karbonatų terminės disociacijos temperatūra.

	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$PbCO_3$	$FeCO_3$
Skilimo temperatūra, °C	650	850	1130	1300	347	405

Laboratorijoje CO_2 dujos gaunamos Kipo aparate veikiant karbonatus druskos rūgštimi. Daug CO_2 susidaro fermentuojantis alkoholiams, degant organinėms medžiagoms.

Atmosferoje yra 0,03 % tūrio CO_2 dujų. Jų koncentracija priklauso nuo žmogaus veiklos ir oro masių kaitos.

Sausumos ir vandenynų gyvieji organizmai vartoja deguonį ir išskiria CO_2 dujas, o augalai vartoja CO_2 dujas ir išskiria deguonį. Gyvųjų organizmų anglis yra kilusi iš oro CO_2 dujų. Tirpdami karbonatai oro CO_2 dujas sujungia į metalo ir vandenilio karbonatus

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2,$$

ir taip kalcio, magnio ir geležies vandenilio karbonatai iš sausumos pernešami į vandenynus. Sausumos paviršiaus vanduo, iš oro adsorbuodamas CO_2 dujas, reguliuoja jo kiekį atmosferoje. Per pastaruosius 100 metų atmosferoje dėl žmogaus veiklos CO_2 kiekis padidėjo ir gresia atšilimo laikotarpis.

CO_2 molekulė turi linijinę struktūrą, yra nepolinė. Dėl atstumo tarp C – O atomų (0,115 nm) susidaro ryšio rezonansas:

$$O{=}C{=}O \rightarrow O{\equiv}C{-}O \rightarrow O{-}C{\equiv}O.$$

Kambario temperatūroje CO_2 yra bespalvės, bekvapės, silpno rūgštaus skonio dujos. –78,5 °C temperatūroje jos sublimuoja, t. y. sausas ledas virsta dujomis, nesudarydamos skystosios fazės.

Kai kurie metalai (K, Na, Mg, Zn, Ca) geba redukuoti CO_2. Su šarmais CO_2 sudaro metalų karbonatus, o esant CO_2 pertekliui, – metalo ir vandenilio karbonatus:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O, \qquad CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Daug CO_2 sunaudojama gaminant gaiviuosius gėrimus, cukrų, salicilo rūgštį, sodą, oksalatus ir t. t. Standartinėmis sąlygomis litre vandens ištirpsta 1,7 litro CO_2 dujų – susidaro silpna karbonato rūgštis H_2CO_3:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow CO_2{\cdot}H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}.$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[CO_2 \cdot H_2O]} = 4{,}4{\cdot}10^{-7},$$

$$K_1 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}.$$

Karbonato jonas yra plokščios simetrinės struktūros, kampai tarp C-O ryšių lygūs 120°, o atstumas 0,131 nm. Šarminių metalų karbonatai – kalcinuotoji soda Na_2CO_3 ir potašas lydosi atitinkamai 853 ir 894 °C temperatūroje neskildami. Kitų metalų karbonatai prieš išsilydydami skyla. Vandenyje tirpūs

šarminių metalų karbonatai hidrolizuojasi ir sudaro šarminių savybių vandeninius tirpalus:

$$Na_2CO_3 + HOH \leftrightarrow NaOH + NaHCO_3,$$

$$KHCO_3 + HOH \leftrightarrow KOH + CO_2 + H_2O.$$

Iš trivalenčių metalų tik skandžio šeimos metalai sudaro patvarius karbonatus. Aliuminio ir chromo karbonatai vandenyje visiškai hidrolizuojasi:

$$Al_2(CO_3)_3 + 3HOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2.$$

Soda technikoje gaunama E. Solvė amoniakiniu būdu:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HCO_3,$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

$NaHCO_3$ nuosėdas šildant, gaunama kalcinuotoji soda:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Rečiau taikomas N. Lablano būdas:

$$2NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{800\,^\circ C} Na_2SO_4 + 2HCl,$$

$$Na_2SO_4 + 4C \xrightarrow{1000\,^\circ C} Na_2S + 4CO,$$

$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow CaS + Na_2CO_3.$$

Vandeniu išplovus CaS, iškristalizuojama soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, o paskui 130 °C temperatūroje ji dehidratuojama.

Kitų metalų karbonatai gaunami vandenyje tirpių metalų druskų tirpalus prisotinus CO_2 dujų, o paskui veikiant sodos arba potašo tirpalais. Veikiant soda CO_2 dujų neprisotintus metalų druskų tirpalus, gaunamos jų bazinės druskos:

$$4MgCl_2 + 4Na_2CO_3 \xrightarrow{aq} 3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 8NaCl + CO_2,$$

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{aq} (CuOH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2.$$

Natrio vandenilio karbonatas (geriamoji soda) $NaHCO_3$ gaunamas kaip tarpinis reakcijos produktas, gaminant sodą E. Solvė būdu. Vandenyje natrio vandenilio karbonatas tirpsta mažiau negu soda.

Sulfidai. Žinomi trys anglies sulfidai – CS, C_3S, CS_2 ir oksosulfidas COS.

Daugiausia yra naudojamas CS_2. Jis gaunamas kaitinant (900÷1000 °C) medžio anglies miltelius sieros atmosferoje. CS_2 yra bespalvis, nuodingas, de-

gus ir lakus (verda 46,2 °C temperatūroje, $\rho = 1{,}26$ g/cm^3) skystis. Grynas CS_2 kvepia maloniai, negrynas yra sugedusių kopūstų kvapo. Vandenyje jis netirpsta, yra geras organinių medžiagų tirpiklis. CS_2 termiškai nepatvarus, laikomas lėtai skyla, dega mėlyna liepsna, chemiškai neaktyvus, hidrolizuojasi tik 150 °C temperatūroje vandenyje. Chlorinant CS_2 naudojamas $MnCl_2$ ir FeS katalizatorius:

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{MnCl_2} CCl_4 + S_2Cl_2,$$

$$2S_2Cl_2 + CS_2 \xrightarrow{FeS,\ 60\ ^\circ C} CCl_4 + 6S.$$

Šarminių metalų bazinių savybių sulfidai su rūgštinių savybių turinčiu CS_2 sudaro tritiokarbonatus. Stiprios rūgštys iš tokių tritiokarbonatų išstumia silpną tritiokarbonato H_2CS_3 rūgštį, kurią galima išskirti iš vandeninio tirpalo. Ji lengvai skyla į CS_2 ir H_2S. Anglies(IV) sulfidas naudojamas kaip tirpiklis dirbtinio šilko gamyboje.

C_3S_2 yra aštraus kvapo, raudonos spalvos (lydymosi temperatūra – 0,5 °C) kieta medžiaga, gaunama veikiant CS_2 tamsiais elektros išlydžiais. Jis lengvai polimerizuojasi, sudarydamas neapibrėžtos sudėties juodą medžiagą.

Oksosulfidas COS gaunamas leidžiant CO ir sieros garus pro įkaitintą vamzdį. Tai bespalvės, bekvapės, nuodingos dujos, verdančios –50 °C temperatūroje. Šio junginio cheminės savybės yra panašios į CS_2 savybes.

Junginiai su azotu. Svarbiausi yra dicianas $(CN)_2$, cianidai, turintys CN^- joną, ir tiocianatai, turintys SCN^- joną.

Dicianas $(CN)_2$ susidaro elektros lanke kaitinant grafitą azoto atmosferoje. Rečiau taikomas Gei-Liusako metodas – terminis $Hg(CN)_2$ skaidymas:

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 \rightarrow (CN)_2 + Hg_2Cl_2.$$

Dicianas gaunamas redukuojant kalio cianidu vario(II) sulfatą:

$$2CuSO_4 + 4KCN \rightarrow (CN)_2 + 2CuCN + 2K_2SO_4.$$

Pramonėje $(CN)_2$ gaunamas katalitiškai (Ag) oksiduojant vandenilio cianidą deguonimi:

$$2HCN + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow (CN)_2 + H_2O.$$

Dicianas yra karčiųjų migdolų kvapo, bespalvės, labai nuodingos dujos (lydymosi temperatūra –34,4 °C, virimo temperatūra –20,7 °C). Vandenyje jis persigrupuoja į amonio oksalatą arba vandenilio cianidą ir vandenilio cianatą:

$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N + 4HOH \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-},$$

$$(CN)_2 + HOH \rightarrow HCN + HOCN.$$

Šildomas dicianas polimerizuojasi į ciklodicianą. Dicianas dega persikų spalvos liepsna, išskirdamas daug šilumos. Šarmų tirpale dicianas sudaro metalų cianidus ir cianatus, rūgščiuosiuose tirpaluose jis sudaro oksalo rūgštį ir amoniaką:

$$(CN)_2 + 2HO^- \rightarrow CN^- + OCN^- + H_2O,$$

$$(CN)_2 + 2HOH \rightarrow H_2NOC\text{-}CONH_2 \rightarrow H_2C_2O_4 + 2NH_3.$$

Technikoje vandenilio cianidas gaunamas Andrusovo metodu – leidžiant amoniako, metano ir oro mišinį pro elektros lanką:

$$\tfrac{3}{2}\,O_2 + CH_4 + NH_3 \xrightarrow{\text{Pt, Rh, 1200 °C}} HCN + 3H_2O.$$

Jis gaunamas ir Deguso metodu:

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow{\text{Pt, 1300 °C}} HCN + 3H_2.$$

Vandenilio cianidas yra karčiųjų migdolų kvapo, nuodingas, judrus skystis kuris lydosi –13,4 °C, verda 25,6 °C temperatūroje, maišosi su vandeniu, alkoholiu ir eteriu bet kuriuo santykiu, vandeninis jo tirpalas yra silpna rūgštis. Molekulės struktūra linijinė, jonas yra geras kompleksų ligandas.

Vandenilio cianido druskos naudojamos labai plačiai. Natrio cianidas gaunamas leidžiant amoniaką pro įkaitintą anglies ir natrio mišinį:

$$NH_3 + Na \xrightarrow{300\ ^\circ C} NaNH_2 + \tfrac{1}{2}H_2,$$

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{\text{450-500 °C}} Na_2N\text{-}CN + 2H_2,$$

$$Na_2N\text{–}CN + C \xrightarrow{\text{600-700 °C}} 2NaCN.$$

Kadangi kalio cianido gamyba yra brangesnė, todėl technikoje naudojamas natrio cianidas. Jis naudojamas kaip reduktorius

$$GeO_2 + 2KCN \rightarrow Ge + 2KOCN,$$

arba kai reikia gauti kompleksinius cianidus:

$$CuCN + KCN \rightarrow K[Cu(CN)_2].$$

Tiocianatai gaunami virinant šarminių metalų cianidus su siera:

$$KCN + S \rightarrow KSCN.$$

Tiociano rūgštis egzistuoja tik praskiestuose tirpaluose žemoje temperatūroje.

Acto rūgštis CH_3COOH gaunama sausai distiliuojant medieną, hidratuojant ir oksiduojant acetileną:

$$C_2H_2 \xrightarrow{H_2O,\ Hg_2SO_4} CH_3COH \xrightarrow{O_2,\ Mn(CH_3COO)_2} CH_3COOH.$$

Gryna acto rūgštis 16 °C temperatūroje sušąla į baltą masę, vadinamą ledine acto rūgštimi. Jos druskos acetatai, išskyrus sidabro ir gyvsidabrio, vandenyje tirpsta ir hidrolizuojasi, nes acto rūgštis yra silpna.

Oksalo rūgštis $H_2C_2O_4$ gaunama natrio oksalatą veikiant praskiesta sulfato rūgštimi. Pramonėje natrio oksalatas gaunamas CO_2 atmosferoje kaitinant (350 °C) natrį

$$2Na + 2CO_2 \rightarrow Na_2C_2O_4,$$

arba kaitinant (400 °C) natrio formiatą:

$$2HCOONa \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2.$$

Analizinėje chemijoje oksalo rūgštis naudojama permanganatometrijos reakcijai:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Vandenyje tirpsta tik šarminių metalų ir amonio oksalatai. Jais iš sulfatinių tirpalų nusodinami lantanoidai, be to, iš vandeninių tirpalų šalinami kalcio Ca^{2+} jonai.

Karbamidas $CO(NH_2)_2$ technikoje gaunamas šildant (130 °C) anglies(IV) oksido ir amoniako dujų mišinį:

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

Veikiant karbamidą šarmais, skiriasi amoniakas:

$$O{=}C(NH_2)_2 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + Na_2CO_3.$$

2.2.4. CHLORAS, Cl

Atominis skaičius 17, atominė masė 35,45, valentiniai elektronai $3s^23p^5$, kiekis Žemės plutoje 0,0126 % masės, jonizacijos potencialas 1255,7 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 3,25, jono(–l) spindulys 0,181 nm, tankis 1,655 g/cm^3, lydymosi temperatūra –101,0 °C, virimo temperatūra –34,0 °C.

Gamtoje jis būna tik junginiuose. Svarbiausi jo mineralai: halitas NaCl, silvinas KCl, silvinitas $NaCl{\cdot}KCl$, karnalitas $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$, kainitas $KCl{\cdot}MgSO_4{\cdot}3H_2O$ ir kt.

Chloras pramonėje gaunamas NaCl vandeninio tirpalo elektrolize. Laboratorinėmis sąlygomis chloras gaunamas oksiduojant Cl^- rūgštinėje terpėje mangano(IV) oksidu MnO_2 ar kalio permanganatu $KMnO_4$:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O,$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

Chloro redokso potencialas $E^0 = 1{,}36$ V, todėl jam gauti galima panaudoti gana daug stiprių oksidatorių.

Vandenilio chloridas HCl tiesiogiai sintetinamas arba natrio chloridą veikiant koncentruota sulfato rūgštimi:

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{150\ ^\circ C} NaHSO_4 + HCl,$$

$$NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{540\text{–}600\ ^\circ C} Na_2SO_4 + HCl.$$

Sintetinant iš elementų HCl, dėl didelio reakcijos egzoterminio efekto reikalinga kaitrai atspari aparatūra.

Pramonėje vandenilio chloridas naudojamas, kai reikia gauti bevandenius chloridus. Kaitinant metalus, jų oksidus, hidroksidus arba karbonatus HCl dujų atmosferoje, gaunami jų bevandeniai chloridai. Bevandeniams chloridams gauti dažnai naudojami metalų karbidai ir nitridai. Kai kurie elementai (siera, vanadis ir kt.) vandenilio chlorido ir chloro atmosferoje nesudaro aukščiausio oksidacijos laipsnio chloridų, pavyzdžiui, siera sudaro labai nepatvarų SCl_4, vanadis – VCl_4.

Vandeniniuose tirpaluose ištirpęs vandenilio chloridas sudaro stiprią druskos rūgštį, kurios maksimali koncentracija 38÷39 %. Druskos rūgšties aceotropinė koncentracija, verdant 108,58 °C temperatūroje, – 20,22 %. Druskos rūgšties tirpalai naudojami gaminant želatiną, krakmolą, celiuliozę.

Oksidai. Netiesioginiu būdu chloras sudaro Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 ir Cl_2O_7 oksidus. Deguonies neigiamasis elektringumas yra mažesnis negu fluoro ir didesnis negu chloro.

Dichloro monoksidas Cl_2O yra rausvai geltonos dujos (lydosi –120,6 °C, verda 2,0 °C temperatūroje) arba raudonai rudas skystis, kuris kaitinamas sprogsta. Jis gaunamas chlorinant šviežiai pagamintą geltoną gyvsidabrio oksidą HgO arba drėgną natrio karbonatą Na_2CO_3:

$$2HgO + 2Cl_2 \rightarrow HgCl_2 \cdot HgO + Cl_2O,$$

$$2Na_2CO_3 + 2Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl_2O + 2NaHCO_3 + 2NaCl.$$

Dichloro monoksidas Cl_2O yra hipochlorito rūgšties HClO anhidridas. Daug pagaminto Cl_2O sunaudojama hipochloritų, ypač chlorkalkių, gamybai.

Chloro(IV) oksidas ClO_2 gaunamas redukuojant natrio chloratą $NaClO_3$ tirpale natrio chloridu, druskos rūgštimi, sieros(IV) oksidu:

$$2ClO_3^- + SO_2 \rightarrow 2ClO_2 + SO_4^{2-}.$$

Chloro(IV) oksidas yra stiprus oksidatorius:

$$2ClO_2 + Na_2O_2 \rightarrow 2NaClO_2 + O_2.$$

Jis vandenyje gerai tirpsta, žemoje temperatūroje sudaro hidratus: $ClO_2 \cdot nH_2O$ ($n = 6 \div 10$). Apšvietus tirpalą oksidas skyla:

$$6ClO_2 + 3H_2O \rightarrow HCl + 5HClO_3.$$

Šarminiuose tirpaluose ClO_2 sudaro chloratus ir chloritus:

$$2ClO_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO_3 + NaClO_2 + H_2O.$$

Dichloro heksaoksidas Cl_2O_6 susidaro oksiduojant chloro dioksidą ozonu:

$$2ClO_2 + 2O_3 \rightarrow Cl_2O_6 + 2O_2.$$

Jam sąveikaujant su vandeniu susidaro chlorato $HClO_3$ ir chlorito $HClO_2$ rūgštys.

Dichloro heptaoksidas Cl_2O_7 gaunamas dehidratuojant (–10 °C) perchlorato rūgštį fosfato rūgšties anhidridu:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 2Cl_2O_7 + 4HPO_3.$$

Gaunamas alyvos pavidalo skystis. Dichloro heptaoksidas yra chemiškai ne toks aktyvus kaip kiti chloro oksidai, organinių medžiagų jis neuždega, vandenyje sudaro perchlorato rūgštį, o šarmų tirpaluose – metalų perchloratus.

Chloro deguoninės rūgštys: hipochlorito HOCl, chlorito $HOClO$, chlorato $HOClO_2$ ir perchlorato $HOClO_3$.

Hipochlorito rūgštis egzistuoja tik vandeniniuose tirpaluose. Lėtai šildoma ji disproporcionuoja į druskos HCl ir chlorito $HClO_2$ rūgštis, o greitai šildoma atskelia deguonį ir sudaro HCl ir O_2. Jos druskos yra hipochloritai. Iš jų dažnai naudojamos chlorkalkės, kurios gaunamos žemoje temperatūroje (apie 0 °C) leidžiant chloro dujas į kalkių tirpalą:

$$3Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 + 2H_2O.$$

Miltelių pavidalo kalcio hipochloritu $Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O$ balinamos medžiagos, jis naudojamas ir sanitarinėms reikmėms.

Chloro kalkės $Ca(OCl)Cl$ ore karbonizuojasi

$$Ca(OCl)Cl + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + Cl_2.$$

Rūgštys išstumia iš jų hipochlorito rūgštį

$$Ca(OCl)Cl + HCl \rightarrow CaCl_2 + HOCl,$$

kuri su druskos rūgštimi sudaro Cl_2 ir H_2O.

Chlorito rūgštis HOClO iš chloro deguoninių rūgščių yra nepatvariausia. Ji taip pat egzistuoja tik praskiestuose vandeniniuose tirpaluose. Yra gauta tik keletas jos druskų chloritų. Natrio chloritas yra patvarus junginys.

Chlorito rūgštis $HClO_2$ susidaro kartu su chlorato $HClO_3$ rūgštimi vandeniniuose ClO_2 tirpaluose; apdorojant $Ba(OH)_2$, H_2O_2 ir ClO_2 suspensiją praskiesta sulfato rūgštimi, pradžioje susidaro bario chloritas:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 + 2ClO_2 \rightarrow Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + \tfrac{1}{2} O_2,$$

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_2 + BaSO_4.$$

$HClO_2$ yra vidutinio stiprio rūgštis $K = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$. Ji gali skilti įvairiai:

$$5HClO_2 \rightarrow 4ClO_2 + HCl + 2H_2O,$$

$$3HClO_2 \rightarrow 2HClO_3 + HCl,$$

$$HClO_2 \rightarrow HCl + O_2.$$

Jos druskos chloritai gaunami redukuojant vandeninius ClO_2 tirpalus, pridėjus natrio šarmo arba sodos. Kaip reduktorius dažnai naudojamas vandenilio peroksidas ir gaunamas $Ba(ClO_2)_2$. Šarminių ir šarminių žemių metalų chloritai yra bespalviai arba šviesiai geltoni. Sunkiųjų metalų chloritai šildomi arba sutrenkti sprogsta. Gana patvarus yra tik $NaClO_2$. Natrio chloritu balinamos tekstilinės medžiagos ir popierius, iš kaminų dujų šalinami azoto oksidai.

Chlorato rūgštis $HOClO_2$ gaunama veikiant bario chloratą $Ba(ClO_3)_2$ praskiesta sulfato rūgštimi:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_3 + BaSO_4.$$

Bario chloratas gaunamas disproporcionuojant chlorui karštuose (>70 °C) barito vandeniniuose tirpaluose:

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 \rightarrow Ba(ClO_3)_2 + 5BaCl_2 + 6H_2O.$$

Chlorato rūgštis yra stipri rūgštis Mažesnės kaip 30 % koncentracijai ji labai patvari šaltuose vandeniniuose tirpaluose. Tirpalus šildant, chlorato rūgštis skyla:

$$3HClO_3 \rightarrow HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O.$$

Kalio chloratas gaunamas veikiant kalcio chloratą kalio chloridu:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl \rightarrow 2KClO_3 + CaCl_2.$$

Gautos $KClO_3$ nuosėdos nufiltruojamos. Elektrolizuojant natrio chloridą dabar gaminamas natrio chloratas. Jos metu prie anodo pasigaminęs chloras sąveikauja su HO^- jonais, pasigaminusiais prie katodo. Susidaręs natrio hipochloritas disproporcionuoja arba toliau oksiduojamas anodo srityje:

$$ClO^- + 2H_2O \rightarrow ClO_3^- + 2H_2.$$

Daugiausia natrio chlorato sunaudojama, kai reikia gauti ClO_2, taip pat gaminant kitus chloratus ir perchloratus. Kalio chloratas naudojamas redokso procesuose kaip oksidatorius, su spalvinančių stroncio (raudona), bario (žalia), vario (mėlyna) druskų priedais naudojamas fejerverkų gamybai, gaminant degtukų galvutes.

Perchlorato rūgštis $HOClO_3$ yra patvariausia deguoninė chloro rūgštis. Vandeniniai perchlorato rūgšties tirpalai yra silpni oksidatoriai. Gryna perchlorato rūgštis gaunama bario perchloratą veikiant praskiesta sulfato rūgštimi. Tai judrus, bespalvis skystis ($\rho = 1{,}761$ g/cm^3). Bevandenė $HOClO_3$ yra nepatvarus, stiprus oksidatorius. Gryninama nudistiliuojant vakuume. Su daugeliu organinių medžiagų ji energingai sąveikauja ir sprogsta, sudarydama HCl, Cl_2, Cl_2O ir O_2 mišinį.

Aktyvieji metalai tirpsta perchlorato rūgštyje, išskirdami vandenilį ir sudarydami perchloratus. Dehidratuojant $HClO_4$ fosfato rūgšties anhidridu P_4O_{10}, gaunamas alyvos pavidalo skystis Cl_2O_7, kuris yra patvarus žemesnėje 85 °C temperatūroje.

Termiškai patvarūs yra šarminių metalų perchloratai, o amonio perchloratas skaidosi 200 °C temperatūroje, greitai dega geltona liepsna:

$$2NH_4ClO_4 \rightarrow Cl_2 + N_2 + 2O_2 + 4H_2O.$$

Šarminių metalų ir amonio perchloratai tirpsta vandenyje. Kalio perchlorato tirpumas vandenyje siekia 1,99 g/100 g vandens.

2.2.5. VANDENILIS, H

Vandenilis yra labiausiai Visatoje paplitęs elementas: Saulės atmosferoje jo yra 84 %, Žemės paviršiuje pagal paplitimą jis yra trečias po deguonies ir silicio. Vandenilis, esantis junginiuose, pagal kiekį masės procentais (0,9 %) yra devintas elementas

Vandenilis susidaro reaguojant vandeniui ar praskiestoms rūgštims bei šarmams su aktyviaisiais metalais (šarminiais, šarminių žemių, IIIA ir IVA grupių, lantanoidais), pavyzdžiui:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2,$$

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow.$$

Pramonėje dideli vandenilio kiekiai gaunami elektrolizuojant parūgštintą vandenį arba vykstant endoterminei vandens garų reakcijai su gamtinių dujų metanu ir kitais angliavandeniliais arba koksu. Šios reakcijos yra perspektyvios daug gamtinių dujų turinčiose šalyse:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{1100\,^\circ C} CO + 3H_2,$$

$$C + H_2O \xrightarrow{1000\,^\circ C} \underset{\textit{vandens dujos}}{CO + H_2}.$$

Daugiau vandenilio gaunama, jei dujos ir vandens garai leidžiami virš geležies arba kobalto oksidų katalizatorių 400 °C temperatūroje, t. y. anglies monoksido konversijos būdu:

$$CO + H_2O \xrightarrow[\text{katalizatorius}]{400\,^\circ C} CO_2 + H_2$$

Neseniai pasiūlytas pramoninis būdas grynam H_2 gauti iš metanolio ir vandens garų – katalizinis metanolio skaidymas ir tolesnis gauto CO konvertavimas

$$CH_3OH \xrightarrow[\text{katalizatorius}]{400\,^\circ C} CO + 2H_2,$$

Naujesnis gamybos būdas – vandens termocheminis skaidymas, pavyzdžiui:

$$CaBr_2 + H_2O \xrightarrow{7500\,^\circ C} CaO + 2HBr, \qquad Hg + 2HBr \xrightarrow{100\,^\circ C} HgBr_2 + H_2,$$

$$HgBr_2 + CaO \xrightarrow{25\,^\circ C} HgO + CaBr_2, \qquad HgO \xrightarrow{500\,^\circ C} Hg + \tfrac{1}{2}\,O_2.$$

Yra trys vandenilio izotopai: ${}^1_1H$ (protis), ${}^2_1H$ (D – deuteris), ${}^3_1H$ (T – tritis). Gamtoje paplitęs vandenilis sudarytas daugiausia iš H atomų, kurių branduolį sudaro 1 protonas. Gamtiniame vandenilyje yra apie 0,015 % deuterio atomų. Vandenilio atomas su vienu neutronu – deuteris – yra nepatvarus; tritis – radioaktyvus, jo skilimo pusamžis – 12,35 metų. Didelis kiekis deuterio pirmą kartą buvo gautas sunkiojo vandens pavidalu, elektrolizuojant gamtinį vandenį. Dabar deuteris gaunamas skystojo vandenilio rektifikacijos būdu.

Vandenilis sudaro vieną patvarią molekulę – H_2, nors pagal izotopų sudėtį žinomos ir molekulės D_2, T_2, HD bei kitos. Dvivandenilis H_2 yra patvarios, bespalvės, bekvapės, beskonės dujos. Jam būdinga labai žema lydymosi (–259,1 °C) ir virimo (–252,6 °C) temperatūra. Vandenilio molekulės disociacijos šiluma nepaprastai didelė – 436 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, todėl ryšio H–H energija didesnė nei beveik visų

kitų viengubųjų ryšių. Kadangi H_2 į atomus skyla tik aukštesnėje kaip 1727 °C temperatūroje, patogiau atominį vandenilį gauti mažo slėgio elektros lauke.

Vandenilis kambario temperatūroje chemiškai mažai aktyvus, bet aukštoje temperatūroje su daugeliu metalų ir nemetalų reaguoja aktyviai, netgi sprogstamai – susidaro hidridai. Reakciją galima sužadinti šviesa arba katalizatoriais (Pd, Pt ir kt.). Pavyzdžiui, aukštoje temperatūroje ir dideliame slėgyje iš azoto ir vandenilio tiesiogiai sintetinamas amoniakas (Haberio procesas):

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Šildomas vandenilis redukuoja daugelio metalų oksidus:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe + 3H_2O, \qquad CuO + H_2 \xrightarrow{t^o} Cu + H_2O.$$

Šiais procesais metalurgijoje išgaunami labai gryni volframas, molibdenas ir kiti metalai.

Veikiant divandenilį elektros iškrova, susidaro vienvandenilis. Jis chemiškai labai aktyvus ir įprastomis sąlygomis reaguoja su N_2, S, P, As. Vienvandenilis vadinamas *in statu nascendi* (lotyniškai – susidarymo momentu), nes egzistuoja labai trumpai – tik tuo momentu, kai išsiskiria. Divandenilis rūgštinėje terpėje $KMnO_4$ neredukuoja, o vandenilis *in statu nascendi*, susidarantis, pavyzdžiui, Zn reaguojant su H_2SO_4, jį išblukina:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow 2H + ZnSO_4,$$

$$10H + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5H_2O.$$

Teigiamojo oksidacijos laipsnio vandenilis H^+ sudaro daugybę kovalentinių junginių, kurie kambario temperatūroje gali būti dujos – HCl, H_2S, NH_3, skysčiai – H_2O, HF, HNO_3, H_3PO_4 arba kietosios medžiagos – H_2SiO_3. H^+ įeina į rūgščiųjų druskų (hidrodruskų) sudėtį, pavyzdžiui, NaHS, $NaHCO_3$, $Ca(HSO_4)_2$. Visi pagrindinių grupių elementai, išskyrus inertines dujas, indį ir talį, ir lantanoidai bei aktinoidai sudaro hidridus MH_X (arba M_mH_n).

Dvinariai vandenilio junginiai gali būti suskirstyti į tris grupes: joniniai aktyviųjų metalų hidridai (šarminių ir šarminių žemių, pavyzdžiui, LiH, NaH, CaH_2), kovalentiniai *p* elementų junginiai (pavyzdžiui, B_2H_6, CH_4, SiH_4, NH_3, H_2O, H_2S, HF ir kt.) ir *d* bei *f* elementų (pavyzdžiui, Sc, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, rečiau –V, Nb, Ta, Cu, Zn) hidridai, kurie būna kintamos sudėties ir turi metalams būdingų savybių.

Šarminių ir šarminių žemių metalų hidridai sintetinami tiesiogiai. Tai baltos, kristalinės, aukštos lydymosi temperatūros (210÷885 °C) MH ir MH_2 druskos. Šie junginiai yra baziniai – hidrolizuodamiesi vandenyje, jie išskiria vandenilį ir sudaro bazes, pavyzdžiui:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Dauguma lakiųjų boro bei IVA–VIIA grupių elementų hidridų yra rūgštiniai, pavyzdžiui:

$$SiH_4 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 4H_2.$$

Kai kurių IIA ir IIIA grupių elementų (Be, Mg, Al) hidridai yra polimeriniai ir turi vandenilio atomų tiltelių, pavyzdžiui, $(MgH_2)_n$, $(AlH_3)_n$.

Bazinių ir rūgštinių hidridų sąveikos produktai – metalų kompleksiniai hidridai ($Li[BH_4]$, $Na[BH_4]$, $Al[BH_4]_3$, $Li[AlH_4]$ ir kt.) labai geri ir plačiai chemijoje naudojami reduktoriai:

$$2LiH + B_2H_6 \rightarrow 2Li[BH_4].$$

Chemijos pramonėje daugiausia vandenilio sunaudojama amoniako sintezei, metanoliui gauti

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{Co katalizatorius}} CH_3OH,$$

maisto pramonėje – kataliziniam skystųjų augalinių aliejų hidrinimui (margarino gamyba), metalurgijoje – geležiai redukuoti iš rūdų, kitų metalų (Mo, W) oksidams redukuoti. Skystasis H_2 naudojamas kaip raketinis kuras (su deguonimi), elementariosioms dalelėms ir jų pokyčiams registruoti, vienvandenilis – sunkiai lydomų metalų apdirbimo procesuose, ličio hidridas – kaip raketinio kuro komponentas, organinėje sintezėje.

Sunkusis vanduo D_2O – efektyvus neutronų lėtiklis branduoliniuose reaktoriuose. Deuterio mišinys su tričiu plačiai naudojamas valdomose termobranduolinėse reakcijose; kurios yra galingas energijos šaltinis.

Vandenilio dujos perspektyvios kaip automobiliniai ir aviaciniai degalai energetiniu ir aplinkosaugos požiūriais: jų degimo produktas yra tik vanduo. CO, CO_2, NO_X, SO_2, angliavandeniliai, aldehidai, švino junginiai bei kiti teršalai, susidarantys degant kitų rūšių degalams, neišsiskiria.

2.2.6. SIERA, S

Atominis skaičius 16, atominė masė 32,06, valentiniai elektronai $3s^23p^4$, jonizacijos potencialas 999,3 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 2,5, kiekis Žemės plutoje 0,034 % masės, jono S^{-2} spindulys 0,184 nm, S^{+6} spindulys 0,03 nm, tankis: rombinės 2,070 g/cm^3, monoklininės 1,920 g/cm^3, lydymosi temperatūra 119,2 °C, virimo temperatūra 444,6 °C.

Siera gamtoje randama gryna rombinės sieros pavidalu šalia užgesusių ugnikalnių arba sulfidinių ir sulfatinių junginių pavidalu. Iš sieringų klodų siera išgaunama Frašo metodu, ją išlydant klode įkaitintais vandens garais ir erliftu

išspaudžiant į žemės paviršių. Šalia ugnikalnių siera susidarė sąveikaujant ugnikalnių dujoms:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O.$$

Didėjant garų pavidalo sieros temperatūrai, mažėja atomų skaičius molekulėje: $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2 \rightarrow S$. Aukštesnėje kaip 800 °C temperatūroje būna S_2 molekulės. Mažėjant sieros atomų skaičiui molekulėje, kinta jos spalva: esant 150÷200 °C, ji būna oranžinė, 200÷600 °C – raudona , 600 °C – geltona. Staiga ataušinus sieros garus, gaunamas skirtingo atomų skaičiaus molekulių mišinys.

Kieta siera iki 95,5 °C būna α-rombinės atmainos, o 95,5÷119,2 °C intervale iki išsilydo – β-monoklininės atmainos. Kieta siera sudaro 8 sieros atomų karūnos formos žiedus arba ilgas grandines –S-S-S- su ryšio energija 265 kJ/mol. Išlydyta siera 155÷160 °C temperatūroje suardo būdingus 8 atomų žiedus ir sudaro geltonos spalvos judrų skystį, kuris 180÷187 °C temperatūroje tampa klampia, tamsiai ruda mase. Tuo metu sieros žiedinė struktūra suyra ir grandinės susipina. Esant žemesnei kaip 190 °C temperatūrai sieros grandinės pradeda trūkinėti ir lydalo klampa sumažėja.

Siera junginiuose būna nuo –2 iki +6 oksidacijos laipsnio. Ji chemiškai aktyvi ir sąveikauja beveik su visais elementais (išskyrus azotą, jodą, telūrą, platiną, auksą ir kilniąsias dujas). Siera su pasyviaisiais metalais sąveikauja geriau negu deguonis. Drėgname ore siera lėtai oksiduojasi iki SO_2, o 360 °C temperatūros ore užsidega. Esant 120 °C, siera lėtai reaguoja su vandeniliu, fluore dega melsva liepsna, lėtai sąveikauja su chloru, sudarydama S_2Cl_2 dujas. Skystame brome siera sudaro S_2Br_2, su nemetalais ir metaloidais (B, C, Si, Ge, P, As, Sb) siera reaguoja aukštesnėje temperatūroje. Sieros miltelių ir deguonies mišinys sprogsta.

Siera vandenyje netirpsta, bet tirpsta anglies disulfide ir organiniuose tirpikliuose.

Sulfidines rūdas sudaro daugelis *d* metalų ir metaloidų. Svarbiausi gamtiniai sulfidai: piritas FeS_2, chalkozinas Cu_2S, arseno piritas FeAsS, chalkopiritas $CuFeS_2$, galenitas PbS, auripigmentas As_2S_3, realgaras As_4S_4, sfaleritas ZnS, grinokitas CdS, mileritas NiS, antimonitas Sb_2S_3, molibdenitas MoS_2, cinoberis HgS ir t. t.

Sulfatinės rūdos būdingos šarminiams ir šarminių žemių metalams: anhidritas $CaSO_4$, gipsas $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kizeritas $MgSO_4 \cdot H_2O$, epsomitas $MgSO_4 \cdot 6\text{-}7H_2O$, mirabilitas arba glauberio druska $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ir t. t.

Išgaunant sierą sulfidinės rūdos deginamos; susidaro SO_2 dujos. Sulfatinės rūdos naudojamas gaminant portlandcementį. Sukamosiose krosnyse anhid-

ritas, arba gipsas, kartu su moliu degami 1200÷1400 °C temperatūroje. Kalcio sulfatas termiškai skyla ir reaguoja su anglimi:

$$2CaSO_4 + C \rightarrow CaO + 2SO_2 + CO_2.$$

Gautos SO_2 dujos panaudojamos sulfato rūgšties gamybai, o susidaręs kalcio oksidas, sąveikaudamas su molio mineralais, sudaro portlandcemenčio kalcio silikatus (alitą $3CaO{\cdot}SiO_2$ ir belitą $2Cao{\cdot}SiO_2$) ir celitą (kalcio aliuminato $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ ir kalcio aliumoferito $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ mišinį). Leidžiant į įkaitintą anhidrito masę amoniako dujas, gaminamos amonio sulfato trąšos:

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Daug sieros sunaudojama chemijos pramonėje: vulkanizuojant gumą, gaminant viskozę, celiuliozę, farmacines medžiagas, popierių ir t. t.

Junginiai. Siera junginiuose būna nuo –2 iki +6 oksidacijos laipsnio, t. y. –2, +2, +4 ir + 6. Patvarūs sieros yra –2 ir +6 oksidacijos laipsnių junginiai.

Sieros –2 oksidacijos laipsnio junginiai turi S^{2-} anijonus, sujungtus su metalų katijonais. Nemetalai B, Si, Ge, P, As turi mažesnį neigiamąjį elektringumą negu siera, ir jų sulfidus taip pat galima laikyti vandenilio sulfido H_2S (lydosi –85,6 °C ir verda –60,3 °C temperatūros) druskomis. Vandenilio sulfidas gamtoje įeina į ugnikalnių dujų sudėtį, susidaro pūvant baltymams. Tai bjauraus kvapo nuodingos dujos, menkai tirpstančios vandenyje. Jo druskos vadinamos sulfidais. Vandenilio sulfide, pakeitus metalo atomu vieną vandenilio atomą, gaunami metalo–vandenilio sulfidai MHS, o pakeitus abu vandenilio atomus – metalų sulfidai M_2S. Daugelio metalų gamtiniai sulfidai naudojami kaip rūdos metalams gauti. Degdami metalų sulfidai sudaro metalų oksidus ir sieros(IV) oksidą. Deginant vario, sidabro, gyvsidabrio ir platinos šeimos metalų sulfidus, galima gauti grynus metalus.

Metalų sulfidai gaunami: a) tiesiogine sąveika; b) anglimi redukuojant sulfatus; c) nusodinant iš vandeninio tirpalo netirpius sulfidus; d) aktyvių metalų sulfidai gaunami sotinant šarmo tirpalą H_2S dujomis, o paskui veikiant šarmo pertekliumi:

$$KOH + H_2S \rightarrow KHS + H_2O, \qquad KHS + KOH \rightarrow K_2S + H_2O.$$

Gerai vandenyje tirpsta tik šarminių, šarminių žemių metalų ir amonio sulfidai. Kad nesihidrolizuotų, sulfidai tirpinami šarmų tirpale.

Vandeniniuose tirpaluose sulfidai oksiduojasi oro deguonimi:

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH.$$

Metalų sulfidų tirpumui didelę įtaką turi tirpalo pH. Tuo pasinaudojama norint suskirstyti metalų sulfidus į atskiras grupes. Pavyzdžiui, keičiant tirpalo

pH, galima arseno sulfidą atskirti nuo švino(II) sulfido; švino(II) sulfidą – nuo cinko sulfido; cinko sulfidą – nuo nikelio sulfido, o mangano(II) sulfidą – nuo magnio sulfido.

Sulfidus, kaip ir oksidus, galima suskirstyti į bazinius–druskinius ir rūgštinius–kovalentinius. Kai metalo oksidas turi bazinių savybių, tai jo sulfidas yra druskinis, o kai metalo oksidas turi amfoterinių arba rūgštinių savybių, tai sulfidas yra rūgštinis. Rūgštiniai sulfidai, sąveikaudami su baziniais sulfidais, sudaro tiodruskas, vandenyje jie hidrolizuojasi:

$$Na_2S + SnS_2 \rightarrow Na_2SnS_3, \qquad As_2S_3 + 6HOH \rightarrow 2As(OH)_3 + 3H_2S.$$

Šarminių ir žemės šarminių metalų sulfidai pramoniniu būdu gaunami aukštoje temperatūroje redukuojant jų sulfatus anglimi:

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO, \quad CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2.$$

Kai kurių *s* metalų ir *d* metalų sulfidų savybės

Sulfidas	Struktūra	Tankis g/cm^3	Lyd. t-ra, °C	Susidarymo -Δ H^0, kJ/mol
Na_2S	Kubinė, CaF_2 tipo	1,856	919	372,2
K_2S	Kubinė, CaF_2 tipo	1,805	835	388,9
Cu_2S	Heksagoninė	5,600	1130	79,5
CuS	Heksagoninė	4,600	220	46,05
MgS	Kubinė NaCl tipo	2,790	-	352,5
CaS	Kubinė NaCl tipo	2,180	2400	478,55
TiS	Heksagoninė	4,460	2000	217,7
TiS_2	Trigoninė	3,220	-	334,9
Cr_2S_3	Romboedrinė	-	-	460,5
MoS_2	Romboedrinė	4,800	1185	234,4
FeS	Heksagoninė	4794	1190	95,87
FeS_2	Kubinė pirito	4,870	697 skyla	173,75
Al_2S_3	Heksagoninė	2,320	1900	508,9
SiS_2	Rombinė	1,700	1090	163,3
As_2S_3	Monoklininė	3,500	321	125,6
SnS	Kubinė	5,080	880	76,2
Sb_2S_3	Rombinė	4,500	546	159,9
PbS	Kubinė	7,500	1110	96,7

Natrio sulfidas naudojamas odų pramonėje, gaminant organinius dažus, flotuojant vario rūdas ir t. t.

Vandenilio ir šarminių metalų sulfidai su siera sudaro polisulfidus. Didėjant vandenilio sulfido molekulėje sieros atomų skaičiui, didėja jo tankis ir

virimo temperatūra. Divandenilio disulfidas H_2S_2 yra vandenilio peroksido H_2O_2 analogas. Tai bespalvė medžiaga, o kiti vandenilio (su 4÷7 S atomais) polisulfidai yra geltonos spalvos.

Vandenilio polisulfidai gaunami veikiant šarminių metalų polisulfidus druskos rūgštimi:

$$Na_2S_n + 2HCl \rightarrow H_2S_n + 2NaCl.$$

Vandenilio polisulfidai termodinamiškai nepatvarūs, lengvai oksiduojasi arba skyla, išskirdami laisvą sierą.

Patvarius metalų polisulfidus sudaro labai aktyvūs Na, K ir Ba metalai. Lydomi užlydytose ampulėse tie metalai su siera sąveikauja stechiometriniais kiekiais. Kambario temperatūroje aktyviųjų metalų polisulfidai yrs geltonos spalvos, o šildomi tampa tamsiai rudi. Jie sąlygiškai laikomi vandenilio polisulfidų druskomis. Sieros atomų juose būna iki 8 ir daugiau.

Sieros halogenidai. Siera su fluoru sudaro S_2F_2 (lydosi –133 °C, verda 15 °C), labai nepatvarų SF_2, SF_4 (lydosi –121 °C ir verda –38 °C temperatūroje), SF_6 (lydosi –50,5 °C) ir susidarantis šalutiniu reakcijos produktu S_2F_{10} (lydosi –52,7 °C ir verda 30 °C temperatūroje). Iš sieros fluoridų patvariausias yra SF_6. Sieros heksafluoridas yra bespalvės, bekvapės beskonės, chemiškai inertiškos, nedegios ir nenuodingos, vandenyje netirpios dujos. Jos gaunamos degant sierai fluoro atmosferoje.

Disieros difluoridas S_2F_2 ir SF_2 yra trumpai egzistuojantys fluoridai, chemiškai labai aktyvūs ir geri fluorinimo agentai. Sieros tetrafluoridas SF_4 yra patvaresnis, bet ir jis naudojamas kaip organinių ir neorganinių junginių fluorinimo agentas. Drėgmės veikiamas jis hidrolizuojasi:

$$SF_4 + 2HOH \rightarrow 4HF + SO_2.$$

Žinoma daug sieros oksofluoro junginių: SO_2F_2, SO_2F, $FSO_2(OH)$. Pastarasis yra bespalvis, neskaidrus, judrus, rūkstantis ore (lydosi –89,0 °C ir verda 162,7 °C temperatūroje), 1,726 g/cm^3 tankio skystis.

Siera, sąveikaudama su chloru, sudaro geltoną S_2Cl_2 (lydosi –76 °C ir verda 138 °C temperatūroje) skystį, bjauraus kvapo, nuodingą, nepatvarų SCl_2 (lydosi –122 °C ir verda 59 °C temperatūroje) skystį ir grynus polisieros dichloridus S_nCl_2, kur n = 1÷8. Jie naudojami kaip chlorinimo agentai, jais vulkanizuojama guma. Polisieros chloridai yra geltonos arba oranžinės spalvos, nemalonaus kvapo, klampūs skysčiai. Hidrolizuodamiesi vandenyje, S_2Cl_2 ir SCl_2 sudaro H_2S, SO_2 ir politionato rūgštis.

Oksiduojant SCl_2, susidaro tionilo $SOCl_2$ arba sulfurilo SO_2Cl_2, t. y. sulfito $SO(OH)_2$ arba sulfato $SO_2(OH)_2$ rūgščių, halogenidai.

Tionilo chloridas $SOCl_2$ gaunamas chlorinant SO_2 fosforo pentachloridu

$$SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3,$$

o pramonėje tionilo chloridas gaunamas SO_3 veikiant sieros dichloridu SCl_2:

$$SO_3 + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2.$$

Tionilo chloridas yra higroskopiškas, energingai reaguoja su vandeniu ir naudojamas dehidratuojant lengvai besihidrolizuojančius neorganinius chloridus, pavyzdžiui, kaip $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ir kt. Organinėje chemijoje jis naudojamas kaip chlorinimo agentas.

Sulfurilo chloridas SO_2Cl_2 yra bespalvis, lakus skystis (verda 69 °C temperatūroje), gaunamas chlorinant SO_2, naudojant katalizatorių $FeCl_3$. Sulfurilo chloridas yra patvarus iki 300 °C, drėgmėje hidrolizuojasi iki sulfato rūgšties, chloruoja organinius junginius, perduodamas jiems chloro atomus.

Su deguonimi siera sudaro SO, S_2O_3, SO_2, SO_3, S_2O_7 ir SO_4 oksidus.

Labai nepatvarios bespalvės SO sudėties dujos gaunamos elektros iškrovoje redukuojant sieros garais sieros dioksidą SO_2. Sieros monoksidas nėra sulfoksilo $S(OH)_2$ rūgšties anhidridas. Ore SO nesioksiduoja, vandenyje skyla. Nustatyta, kad jis yra patvaresnis aukštoje temperatūroje, o žemoje temperatūroje disproporcionuoja. Technikoje jis nenaudojamas.

Sierai sąveikaujant su bevandeniu SO_3, susidaro mėlynų kristalų pavidalo S_2O_3 oksidas. Vandenyje šis oksidas greitai skyla. Jis nėra ditijonito $H_2S_2O_4$ rūgšties anhidridas.

Deginant ore sierą, vandenilio sulfidą ir metalų sulfidus, gaunamos SO_2 dujos. Didelius SO_2 kiekius išmeta veikiantys vulkanai. Tai bespalvės, troškinančios, nuodingos (lydosi –75,5 °C, verda –10 °C temperatūroje) dujos. Jos nedega ir nepalaiko degimo. Naudojant Pt, V_2O_5 ir K_2O kontaktinius katalizatorius sieros dioksidas sąveikauja su oro deguonimi ir susidaro SO_3.

Skystas bevandenis SO_2 yra geras daugelio neorganinių junginių tirpiklis. Su skystu SO_2 bet kuriuo santykiu maišosi ir gerai tirpsta kovalentinio tipo Br_2, BCl_3, CS_2, $AsCl_3$ ir kt. junginiai. Jis būna $[Fe_2(CO)_8SO_2]$, $[Fe(C_5H_5)(CO)_2SO_2]$ junginių ligandas.

Vandenyje sieros dioksidas sudaro pusiausvyrą:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows SO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H^+.$$

Katalitiškai oksiduojant SO_2 (katalizatorius Pt, V_2O_5, NO_2 ir kt.) oro deguonimi, gaunamas SO_3 oksidas, kuris sunaudojamas sulfato rūgšties gamybai. Sieros trioksidas susidaro termiškai skaidant metalų sulfatus. Aukštoje temperatūroje būna monomerinis SO_3, o esant žemesnei negu 16,86 °C temperatūroje (toje temperatūroje lydosi) sudaro bespalvius rombinius γ-$(SO_3)_3$ kristalus. Kai γ-$(SO_3)_3$ sudėtyje yra mažai vandens priemaišų (10^{-3} % mol), gaunami baltos spalvos adatų pavidalo polimeriniai β-$(SO_3)_n$ kristalai. Kai γ-$(SO_3)_3$ sudėtyje

yra tik vandens pėdsakų, gaunama patvaresnė α-$(SO_3)_n$ forma, kuri lydosi 62 °C temperatūroje.

Sieros trioksidas yra higroskopiška medžiaga. Tai sulfato rūgšties anhidridas, su vandeniu sudarantis sulfato rūgštį. Kai SO_3 ir vandens molių santykis SO_3: $H_2O > 1$, gaunamas oleumas. Sieros trioksidas su halogenų vandeniliais sudaro HSO_3X junginius.

Veikiant tamsiais elektros išlydžiais SO_2 ir O_2 arba SO_3 ir O_2 mišinius, gaunamas disieros heptoksidas S_2O_7 arba sieros tetraoksidas SO_4. Disieros heptoksidas yra aliejaus klampumo, sukietėjantis 0 C temperatūroje, nepatvarus skystis. Sieros tetraoksidas SO_4 yra balta, kieta medžiaga, kuri lydosi +3 °C temperatūroje, labai stiprus oksidatorius. $(SO_3)_3$, S_2O_7 ir SO_4 yra polimerinės medžiagos.

Žinoma daug sieros deguoninių rūgščių. Iš vandeninių tirpalų galima išskirti tik keletą tokių rūgščių, o kitos sudaro tik vandeninius tirpalus. Daugelį jų sieja redokso pusiausvyros:

$$2SO_2 \cdot H_2O \rightarrow S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \quad E^0 = 0{,}564 \text{ V},$$

$$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e \quad E^0 = 2{,}123 \text{ V}.$$

Sieros oksorūgštys yra šios: sulfato H_2SO_4, disulfato $H_2S_2O_7$, tiosiulfato $H_2S_2O_3$, peroksomonosulfato H_2SO_5, peroksodisulfato $H_2S_2O_8$, ditionato $H_2S_2O_6$*, politionato $H_2S_{(n+2)}O_6$, sulfito $SO_2 \cdot H_2O$*, disulfito $H_2S_2O_5$*, ditijonito $H_2S_2O_4$*(* – gali būti tik vandeniniuose tirpaluose bei druskose).

Sulfato H_2SO_4 rūgštis yra plačiausiai pramonėje gaminama rūgštis. Tai sunkus, bespalvis 1,826 g/cm^3 tankio skystis (lydosi 10,37 °C, skyla 300 °C temperatūroje). Pramonėje ji gaunama oksiduojant sieros dioksidą nitroziniu (katalizatorius NO_2+NO mišinys) arba kontaktiniu (katalizatoriai Pt, V_2O_5, K_2O) būdu. Nitroziniu būdu gaunama sulfato rūgštis būna apie 60÷70 % koncentracijos ir naudojama gaminant trąšas. Kontaktiniu būdu gaunama koncentruota (apie 96÷98 %) sulfato rūgštis arba net oleumas.

Sulfato rūgštis sudaro keletą hidratų, kuriuose moliui H_2SO_4 tenka 1÷4 moliai vandens.

Sulfato rūgšties druskos sulfatai tirpsta (išskyrus šarminių žemių metalų druskas ir $PbSO_4$) vandenyje, sudarydami kristalohidratines druskas – vitriolius su penkiomis ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ir kt.) arba septyniomis ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ir t. t.) vandens molekulėmis. Žinomos $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, alūnų tipo $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristalohidratinės druskos.

Tetraedrinės struktūros silicio(IV), fosforo(V), sieros(VI) ir chloro(VII) oksidų lydymosi temperatūra, atitinkamai lygi 1690 °C, 422 °C, 17 °C ir –

91 °C, yra susijusi su tuo, kad silikato tetraedrai tarp savęs jungiasi keturiomis, fosfato – trimis, sulfato – dviem ir perchlorato – viena viršūne.

Sulfito rūgštis $SO_2 \cdot H_2O$ yra hipotetinė rūgštis. Faktiškai turime tik sieros(IV) oksido hidratą. Žinomos tokios rūgšties rūgščiosios ir neutraliosios druskos. Disulfito $H_2S_2O_5$ rūgštis taip pat negauta. Jos druskos – disulfitai išsikristalizuoja iš koncentruotų tirpalų. Ištirpęs vandenyje SO_2 sudaro pusiausvyrą:

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow SO_2 \cdot H_2O \leftrightarrow HSO_3^- + H^+.$$

Susidaro įvairios sudėties hidratai $SO_2 \cdot nH_2O$. Sulfito rūgštis yra divandenilė ir sudaro dviejų eilių druskas. Vandenilio sulfito HSO_3^- ir sulfito SO_3^{2-} jonai yra piramidės struktūros. Sulfito rūgštis ir jos druskos yra reduktoriai. Oksidatoriai juos oksiduoja rūgščiuose, neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose iki sulfatų. Panašios yra ir disulfitų savybės. Šarminių metalų disulfitai gaunami termiškai skaidant natrio-vandenilio sulfitą $NaHSO_3$..

Laisva ditionito $H_2S_2O_4$ rūgštis taip pat negauta. Jos druskos ditionitai neutraliuose tirpaluose lėtai disproporcionuoja. Rūgščiuosiuose tirpaluose ditionitai disproporcionuoja greičiau:

$$2S_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + S_2O_3^{2-}.$$

Ditionitai yra stiprūs reduktoriai. Cinko ditionitas gaunamas sulfitą redukuojant cinku:

$$2HSO_3^- + 2H^+ + Zn \rightarrow ZnS_2O_4 + 2H_2O.$$

Natrio ditionitas iš vandeninių tirpalų išsūdomas natrio chlorido druska. Jis naudojamas balinimo tikslams, kaip reduktorius cheminėse reakcijose.

Peroksosulfato rūgštys yra dvi: peroksomonosulfato H_2SO_5 (Karo rūgštis) ir peroksodisulfato rūgštis $H_2S_2O_8$. Peroksodisulfato rūgštis gaunama intensyviai elektrolizuojant sulfato rūgštį (prie anodo: $2HSO_4^- - 2e \rightarrow H_2S_2O_8$). Peroksodisulfato rūgštis yra bespalvė, kieta (lydosi 65 °C temperatūroje) medžiaga, gerai tirpstanti vandenyje. Jos druskos amonio ir kalio peroksodisulfatai $(NH_4)_2S_2O_8$ ir $K_2S_2O_8$ yra stiprūs oksidatoriai.

Pati peroksodisulfato rūgštis ir jos druskos yra nepatvarios, stiprūs oksidatoriai. Peroksodisulfato rūgštį veikiant koncentruota sulfato rūgštimi, gaunama peroksomonosulfato rūgštis H_2SO_5 (Karo rūgštis). Gryna peroksomonosulfato rūgštis gaunama veikiant chlorsulfono rūgštį $ClSO_2(OH)$ vandenilio peroksidu:

$$(HO)SO_2Cl + H_2O_2 \rightarrow (OH)SO_2(OOH) + HCl.$$

Tai bespalviai, sprogūs (lydosi esant 45 °C) kristalai. Hidrolizuojant peroksomonosulfato rūgštį, gaunamas vandenilio peroksidas.

Natrio tiosulfatas $Na_2S_2O_3$ susidaro oksiduojantis ore natrio sulfidui:

$$Na_2S + HS^- + 2O_2 + 4H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O.$$

Ore oksiduojasi ir natrio disulfidas:

$$Na_2S_2 + \tfrac{3}{2} O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3.$$

Natrio tiosulfatas sudaro stambius permatomus (lydosi 48,5 °C temperatūroje) kristalus. Jis gerai tirpsta vandenyje ir naudojamas kaip fiksažas fotografijos technikoje, nesureagavusiam AgBr ištirpinti. Balinimo procesuose tiosulfatas vadinamas „antichloru", nes jis sujungia chloro perteklių:

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8Cl^-.$$

Jodas natrio tiosulfatą oksiduoja iki tetrationato

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-,$$

kuris yra vienos iš politionato rūgščių $H_2S_nO_6$ druska, kur n = 3÷6 ir net daugiau kaip 50. Politionato rūgštys yra vandenilio polisulfidų H_2S_n dariniai $H_2S_{(n+2)}O_6$.

Politionato rūgštys yra patvarios tik tam tikro rūgštingumo tirpaluose. Jos vandeniniuose tirpaluose susidaro kaip tarpiniai reakcijos produktai, sąveikaujant H_2S su SO_2. Susidaro tarpinės polisulfanmonosulfonato HS_xSO_3H rūgštys.

Leidžiant į karštą S_2Cl_2 vandeninį tirpalą (50 °C) amoniaką, gaunami oranžiškai geltonos spalvos, ore patvarūs tetrasieros tetranitrido kristalai, kuriuos galima gauti ir veikiant sierą amoniaku:

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \rightarrow S_4N_4 + 8S + 12NH_4Cl,$$

$$10S + 4NH_3 \rightarrow S_4N_4 + 6H_2S.$$

Jis lydosi 178,2 °C temperatūroje, sutrenktas sprogsta, vandenyje netirpsta. Junginys S_4N_4 yra S_2N_2 dimeras. Monomeras turi plokščio kvadrato struktūrą.

2.2.7. AZOTAS, N

Atominis skaičius 7, atominė masė 14,00, valentiniai elektronai $2s^2 2p^3$, kiekis Žemės plutoje 0,034 %, jonizacijos potencialas 1402 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 3,0, jono(V) spindulys 0,013 nm, tankis (skysto) 0,879 g/cm^3, lydymosi temperatūra 210 °C, virimo temperatūra – 195,8 °C.

Azotas sudaro 78,09 % tūrio atmosferos oro. Pūvant organinėms medžiagoms, iš jų išsiskiria amoniakas. Gamtoje azotas randamas nitratų–salietrų (Čilės $NaNO_3$, Indijos KNO_3, Norvegijos $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) pavidalu. Azotas įeina į gyvųjų organizmų sudėtį. Jis buvo žinomas jau seniai. Herodotas (apie 484 pr. Kr.) mini amonio chloridą, o alchemikai naudojo nitrato rūgštį ir karališ-

kojo vandens tirpalą. Atomosferos ir biosferos azoto apykaita vadinama azoto ciklu. Jame augalai fiksuoja azotą į proteinus, o jiems yrant azotas grįžta į orą.

Technikoje azotas gaunamas skysto oro frakcine distiliacija. Laboratorijoje azotas gaunamas termiškai skaidant amonio nitritą, kai kurias kitas amonio druskas ir azidus NaN_3, oksiduojant amoniaką chloru arba bromu:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O,$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O,$$

$$2NaN_3 \rightarrow 3N_2 + 2Na,$$

$$8NH_3 + 3Br_2 \rightarrow N_2 + 6NH_4Br.$$

Azoto atomo elektronai negali susižadinti. Todėl azotas gali sudaryti tris kovalentinius ir vieną koordinacinį ryšį. Žemoje temperatūroje azotas yra inertiškas N≡N, bet aukštesnėje temperatūroje yra aktyvus ir reaguoja su daugeliu metalų ir nemetalų. Azotas tiesiogiai nereaguoja tik su kilniosiomis dujomis ir švinu. Azoto savybės yra panašios į deguonies savybes. Kaip ir anglis, azotas sudaro dvigubuosius ir trigubuosius cheminius ryšius, pavyzdžiui, azoto molekulėje N≡N, cianiduose H–C≡N.

Azotas yra bespalvės, bekvapės, beskonės dujos. Daugiausia suvartojama dujinio ($^2/_3$) azoto, mažiau ($^1/_3$) skysto. Azotas cheminiuose procesuose sudaro inertinę aplinką ir naudojamas metalurgijoje nitrinant plienus, skystas azotas naudojamas kaip šaltnešis.

Junginiai. Azotas su vandeniliu sudaro septynis binarinius junginius: amoniaką NH_3, hidraziną N_2H_4, vandenilio azidą HN_3, amonio azidą NH_4N_3, hidrazino azidą $N_2H_4 \cdot N_3$, diimidą HN=NH, tetraziną $H_2N\text{-}N\text{=}N\text{-}NH_2$. Hidroksilamino NH_2OH savybės panašios į amoniako ir hidrazino savybes.

Amoniakas NH_3 gaunamas tiesiogiai sintetinant 400 °C temperatūroje naudojant geležies katalizatorių. Laboratorijoje amoniakas gaunamas amonio druskas arba karbamidą veikiant šarmais:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Amonio ir hidroksonio jonai yra tetraedrinės struktūros. Kieto ir skysto amoniako molekules jungia vandeniliniai ryšiai. Skystas amoniakas yra geras tirpiklis. Amoniaką lengvai absorbuoja vanduo:

$$NH_3 + aq \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + HO^- \qquad K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Amoniakas dega. Kai ore yra 16÷27 % amoniako, susidaro sprogstamas mišinys. Esant katalizatorių (Pt arba Pt+Rh mišinys), amoniakas dega (800 °C) ir sudaro NO arba NO_2 dujas:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow NO + 6H_2O;$$

$$4NH_3 + 7O_2 \rightarrow 4NO_2 + 6H_2O.$$

Pramonėje gauti azoto oksidai naudojami nitrato rūgšties gamybai.

Amoniakas dega fluoro atmosferoje ir sudaro NF_3; chloro atmosferoje sudaro NH_4Cl, chloraminą NH_2Cl, N_2 ir hidraziną N_2H_4. Amoniako reakcijos su nemetalais, jų halogenidais arba oksidais yra daugiapakopės. Pavyzdžiui, amoniakas su įkaitinta anglimi sudaro amonio cianidą:

$$C + 2NH_3 \rightarrow NH_4CN + H_2,$$

o su fosforu – fosfiną:

$$2P + 2NH_3 \rightarrow 2PH_3 + N_2.$$

Skystame amoniake tirpdama siera sudaro sieros nitridą:

$$16NH_3 + 10S \rightarrow N_4S_4 + 6(NH_4)_2S.$$

Metalai aukštesnėje temperatūroje su amoniaku sudaro amidus, imidus arba nitridus. Tik varis kambario temperatūroje, esant deguonies, gali redukuoti amoniaką iki azoto. Dėl to amoniako vamzdynuose nėra vario ir jo lydinių.

Skystas amoniakas ir vanduo yra jonizuojantieji tirpikliai. Šarminiai metalai skystą amoniaką nudažo ir sudaro elektrai laidžius tirpalus. Amoniakas yra lakesnis, turi mažesnę dielektrinę konstantą ir mažesnį laidumą elektrai. Amoniake tirpsta nitritai, cianidai, tiocianatai, halogenidai. Daugelio junginių tirpumas amoniake ir vandenyje skirtingas. Todėl kai kurios reakcijos amoniake vyksta kitaip negu vandenyje. Gerai skystame amoniake tirpsta AgBr ir sudaro $[Ag(NH_3)_2]Br$, o $BaBr_2$ amoniake netirpsta.

Sintetinis amoniakas yra daugelio neorganinių azoto junginių gamybos pirmasis produktas. Apie 80 % amoniako sunaudojama nitrato rūgščiai, amonio nitrato, karbamido, amonio fosfato, diamofoso ir kompleksinių trąšų gamybai. Dideli amoniako kiekiai sunaudojami nitroceliuliozės, nitroglicerolio, cianidų gamybai ir šaldymo technikoje.

Hidrazinas $H_2N\text{-}NH_2$ gaunamas Rašigo metodu – želatinos arba kaulų klijų tirpale oksiduojant amoniaką natrio hipochloritu:

$$NH_3 + NOCl \rightarrow NH_2Cl + NaOH,$$

$$NH_2Cl + NH_3 \rightarrow N_2H_4 \cdot HCl,$$
$$N_2H_4 \cdot HCl + NaOH \rightarrow N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl.$$

Bevandenis hidrazinas – ore rūkstantis, silpno amoniako kvapo, bespalvis, nuodingas skystis. Jo savybės (verda 113,5 °C temperatūroje) panašios į vandens savybes. Bevandenis hidrazinas gaunamas distiliuojant jo hidratą

$N_2H_4 \cdot H_2O$ ir sujungiant vandenį su BaO, KOH arba NaOH. Iš vandeninių tirpalų hidrazinas nusodinamas sulfato rūgštimi $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ pavidalu. Vandeniniai hidrazino tirpalai naudojami kaip reduktoriai, gaminant sidabro arba vario veidrodžius, iš druskų išskiriant platinos šeimos metalus. Oksidacijos procesuose hidrazinas oksiduojasi iki azoto. Jis yra patogus reduktorius, nes susidaręs azotas pasišalina iš terpės. Hidrazino bazė yra silpnesnė negu amoniako. Su sulfato rūgštimi hidrazinas sąveikauja moliniu santykiu 1:1 ir 2:1.

Hidroksilaminas NH_2OH pramonėje gaunamas redukuojant nitrito rūgštį vandenilio sulfitu (Rašigo metodas):

$$HO\text{-}N{=}O + 2HSO_3Na \rightarrow HO\text{-}N(SO_3Na)_2 + H_2O,$$

$$HO\text{-}N(SO_3Na)_2 + 2HOH \rightarrow NH_2OH + 2NaHSO_4.$$

Rečiau amonio nitritas redukuojamas SO_2 dujomis: susidaro hidroksilamino sulfatas:

$$2NH_4NO_2 + 4SO_2.H_2O \rightarrow (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4HSO_4.$$

Nitrato rūgštį redukuojant prie katodo, gaunamas hidroksilaminas:

$$HNO_3 + 6H^+ + 6e \rightarrow NH_2OH + 2H_2O.$$

Laboratorijoje hidroksilaminas gaunamas redukuojant nitrito rūgštį vandenilio sulfidais. Bevandenis hidroksilaminas gaunamas butanolyje plakant hidroksilamino chlorido ir hipobromito mišinį.

Šildomas hidroksilaminas termiškai skyla, o kartais sprogsta. Patvaresni yra jo vandeniniai tirpalai. Hidroksilaminas oksiduojasi iki azoto monoksido arba diazoto monoksido. Naudojamas dažymo technikoje.

Vandenilio azidas HN_3 (H–N=N≡N) gaunamas oksiduojant vandeninį hidrazino tirpalą stechiometriniu nitrito rūgšties kiekiu:

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O.$$

Grynas vandenilio azidas išstumiamas iš natrio azido sulfato rūgštimi.

Vandenilio azidas yra bespalvis, bjauraus kvapo, nuodingas, lakus skystis (verda 35,7 °C temperatūroje, $\rho = 1{,}126$ g/cm^3). Bevandenis vandenilio azidas sprogsta, nors gali sprogti ir jo vandeninis tirpalas.

Gerai ištirti yra natrio ir kalio azidai. Tai linijinės struktūros, bespalvės, nuodingos medžiagos, kurios lydosi neskildamos.

Sutrenkti azidai sprogsta ir detonuoja. Nepatvarūs yra ir nemetalų azidai.

Nitridai. Beveik su visais elementais azotas sudaro binarinius junginius – nitridus. Jie skirstomi į joninius-druskinius, kovalentinius, deimantiškuosius ir metališkuosius. Nitridai gaunami tiesiogine sinteze iš elementų; termiš-

kai skaidant amidus; azoto atmosferoje redukuojant metalų oksidus; skystame amoniake tirpinant aktyviuosius metalus.

Labai chemiškai aktyvūs šarminiai ir šarminių žemių metalai su azotu sudaro joninius nitridus. Krūvio pasiskirstymas juose ir žymėjimas N^{3+} nėra teisingi. Joninių nitridų terminis patvarumas labai įvairus. Pavyzdžiui, B_3N_2 lydosi 2200 °C, o Mg_3N_2 skyla 271 °C temperatūroje. Anglies, fosforo, arseno ir sieros nitridai yra kovalentiniai, o boro ir silicio – deimantiniai. *d* metalai su azotu sudaro įterptinius metališkuosius MN, M_2N ir M_4N sudėties nitridus. Savo savybėmis jie yra panašūs į metalų boridus ir karbidus. Iš metališkųjų nitridų gaminami tigliai ir termoporos. Kai kurie metališkieji nitridai naudojami kaip cheminių procesų katalizatoriai.

Halogenidai NX_3 arba XN_3. Su halogenais azotas tiesioginiai nereaguoja. Netiesioginiu būdu yra gauti NF_3, NCl_3 ir XN_3 azoto halogenidai. Elektrolizuojant išlydytą amonio vandenilio fluoridą NH_4HF_2, gaunamas NF_3. Tai bespalvės, nuodingos, chemiškai neaktyvios (verda –129 °C temperatūroje) dujos, kurios su vandeniu sąveikauja leidžiant elektros srovę:

$$2NF_3 + 3HOH \rightarrow N_2O_3 + 4HCl.$$

Ši reakcija rodo, kad NF_3 junginyje azotas turi teigiamą krūvį. Azoto trichloridas NCl_3 gaunamas per sotųjį NH_4Cl tirpalą leidžiant chloro dujas:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \rightarrow NCl_3 + 4HCl.$$

Azoto trichloridas yra geltonos spalvos, aliejaus klampumo (ρ = 1,650 g/cm^3), troškaus kvapo, vandenyje netirpus skystis. Liesdamasis su organinėmis medžiagomis arba pašildytas sprogsta, vandenyje lėtai hidrolizuojasi:

$$NCl_3 + 3HOH \rightarrow NH_3 + 3HOCl.$$

Oksidai. Žinomi visų teigiamų oksidacijos laipsnių azoto oksidai: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4 ir N_2O_5. Azotas su deguonimi sąveikauja tik labai aukštoje temperatūroje ir jo oksidai yra endoterminiai junginiai. 1500 °C temperatūroje susidarantis NO vėl greitai skaidosi į elementus.

Kai kurių azoto oksidų savybės

Oksidas	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Agreg. būsena	Dujos	Dujos	Skystis	Dujos	Kietas
Spalva	Besp.	Besp.	Mėlyna	Ruda	Besp.
Lyd. t-ra, °C	–102,4	–163,6	–102	–11,2	50
Virimo t-ra, °C	–89,5	–151,8	3,5	21,15	50 skyla
ΔH^0, kJ/mol	76,5	90,39	83,7	33,8	41,85

Diazoto monoksidas N_2O susidaro termiškai (170 °C) skaidant sausą amonio nitratą:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O.$$

Skaidant didesnį kiekį gali įvykti grandininė reakcija ir sprogimas. Diazoto monoksidas gaunamas redukuojant nitrito rūgštį hidroksilaminu arba vandenilio azidu:

$$HNO_2 + NH_2OH \rightarrow N_2O + 2H_2O,$$

$$HNO_2 + HN_3 \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O.$$

N_2O yra bespalvės, bekvapės, saldaus skonio dujos. Jos skaidosi 700 °C temperatūroje. Sumaišytos su deguonimi naudojamos narkozei ir vadinamos „linksminančiomis dujomis" Jose dega anglis, fosforas ir aktyvieji metalai. Leidžiant N_2O dujas per natrio amidą, gaunamas natrio azidas:

$$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O.$$

Vandeninis N_2O tirpalas yra neutralus ir N_2O laikomas hiponitrito rūgšties HO-N=N-OH anhidridu. Jis susidaro šią rūgštį dehidratuojant. Diazoto monoksidas sudaro rezonansinę pusiausvyrą:

$$:N{\equiv}N^+{-}O^- \rightleftarrows N^-{=}N^+{=}O.$$

Hiponitrito rūgštis yra nepatvari. Patvaresnės yra jos druskos – hiponitritai. Jie turi reduktorių savybių.

Azoto(II) oksidas NO technikoje gaunamas katalitiškai oksiduojant (800 °C) amoniaką, o laboratorijoje rūgštinėje terpėje redukuojant nitritus kalio jodidu arba praskiestą nitrato rūgštį – variu arba SO_2 dujomis:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2NO + 3H_2SO_4.$$

Praleidus NO dujas per KOH tirpalą, gaunamas grynas NO, nes šios dujos su šarmais nereaguoja. Azoto monoksidas NO yra bespalvės nuodingos dujos, vandenyje beveik netirpsta. Skystas NO iš dalies dimerizuojasi, o kietas yra dimeras N_2O_2. Jis turi ir oksidatorių, ir reduktorių savybių. Aukštoje temperatūroje aktyvūs metalai, anglis, siera NO atmosferoje dega. Padegtas NO ir CS_2 mišinys sprogsta. Vandeninis NO tirpalas neutralus, su šarmais jis nereaguoja ir nėra nė vienos rūgšties anhidridas. Su $FeSO_4$ sudaro tamsiai rudos spalvos geležies(II) nitrozosulfatą $[Fe(NO)]SO_4$ ir taip jis yra atpažįstamas.

Diazoto trioksidas N_2O_3 gaunamas žemoje temperatūroje veikiant nitritus sulfato rūgštimi; redukuojant žemoje temperatūroje (–11 °C) nitrato rūgštį vario drožlėmis:

$$2Cu + 6HNO_3 \rightarrow N_2O_3 + 2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O.$$

Reakcijoje susidaręs N_2O_3 jau –10 °C temperatūroje skaidosi į NO ir NO_2. Tarp skysto N_2O_3 ir jo skilimo produktų NO+NO_2 nusistovi pusiausvyra. Daugelyje reakcijų NO+NO_2 mišinys reaguoja kaip N_2O_3 junginys.

N_2O_3 yra tamsiai mėlynos spalvos skystis, sušąlantis į mėlyną masę. Ištirpęs vandenyje sudaro nitrito rūgštį ir yra šios rūgšties anhidridas. Nitroziniame sulfato rūgšties gavimo procese N_2O_3 sudaro nitrozilsulfatą $NOSO_4H$. Jis susidaro kai sistemoje nepakanka vandens. Tirpdamas vandenyje nitrozilsulfatas sudaro sulfato ir nitrito rūgštis:

$$NOSO_4H + HOH \rightarrow H_2SO_4 + HNO_2.$$

Azoto(IV) oksidas NO_2 gaunamas oksiduojant NO dujas, katalitiškai oksiduojant amoniaką, kaitinant sunkiųjų metalų nitratus. Azoto dioksidas NO_2 yra rudos spalvos troškinančios dujos. 22 °C temperatūroje jos dimerizuojasi į N_2O_4 ir sudaro raudonai rudą skystį. Dimerizacijos procesą lemia nelyginis elektronų skaičius NO_2 molekulėje. Sudarytas N_2O_4 dimeras yra plokščios struktūros. 10 °C temperatūroje jis pageltonuoja, o –10 °C temperatūroje sudaro bespalvius kristalus.

Vandenyje ir šarmų tirpaluose NO_2 disproporcionuoja sudarydamas HNO_2 ir HNO_3 rūgštis arba jų druskas. NO_2 ir jo dimeras N_2O_4 yra oksidatoriai.

Azoto(V) oksidas N_2O_5 gaunamas dehidratuojant nitrato rūgštį fosfato rūgšties anhidridu P_4O_{10}:

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 2N_2O_5 + (HPO_3)_4.$$

Nuo susidariusios metafosfato rūgšties diazoto pentoksidas atskiriamas vakuumine distiliacija 30 °C temperatūroje. Diazoto pentoksidas N_2O_5 yra bespalviai, skaidrūs kristalai (lydosi 30 °C temperatūroje, apie 45 °C temperatūroje skyla į NO_2 ir O_2).

Nitrito rūgštis HNO_2 gaunama nitritus veikiant praskiesta sulfato rūgštimi. Ji egzistuoja tik vandeniniuose tirpaluose ir yra silpna rūgštis. Didesnės koncentracijos arba šildoma ji disproporcionuoja, sudarydama nitrato rūgštį ir NO oksidą. Chemiškai nitrito rūgštis aktyvi – stiprūs oksidatoriai ją oksiduoja iki nitrato rūgšties, o reduktoriai redukuoja iki NO oksido:

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O,$$

$$2HNO_2 + 2KJ + H_2SO_4 \rightarrow 2NO + J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Nitrito rūgštis būna dviejų tautomerinių atmainų: linijinės $-O-N=O \rightleftarrows H-NO_2$ ir kampinės struktūros su deguonies atomais išsidės-

čiusiais 132° kampu. Pirmoji forma būdinga nitratams, o antroji – esteriams. Nitrito rūgštis ir nitritai nuodingi. Nitritai gerai (išskyrus $AgNO_2$) tirpsta vandenyje. Šarminių metalų nitritai lydosi neskildami, o sunkiųjų metalų nitritai kaitinami skyla. Bario nitritas skyla 220 °C, o $Hg_2(NO_2)_2$ – 75 °C temperatūroje.

Technikoje daugiausia sunaudojama natrio nitrito. Jis gaunamas kaitinant Čilės salietrą. Natrio nitritas yra nuodinga geltonos spalvos medžiaga, naudojama kaip metalų korozijos inhibitorius, azodažų gamybai ir maisto pramoneje.

Nitrato rūgštis HNO_3 technikoje gaunama katalitiškai oksiduojant amoniaką ir gautą reakcijos produktą tirpinant vandenyje:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3.$$

Laboratorijoje nitrato rūgštis gaunama Glauberio būdu – Čilės salietrą veikiant sulfato rūgštimi. Gryna nitrato rūgštis yra ore rūkstantis, bespalvis, aštraus kvapo skystis (lydosi –41 °C, verda 86 °C temperatūroje, $\rho = 1{,}520$ g/cm^3). Saulės šviesoje skyla į NO_2, O_2 ir H_2O. 69,2 % koncentracijos nitrato rūgštis su vandeniu sudaro aceotropinį mišinį, verdantį 121,8 °C temperatūroje. Tai stipri rūgštis ir stiprus oksidatorius. Pramonėje gaminamas jos 63÷65 % koncentracijos tirpalas. Vandenyje sudaro mono- ir trihidratą $HNO_3 \cdot 3H_2O$. Nitrato rūgštis nemetalus ir metalus pradžioje oksiduoja iki oksidų, o bazinių savybių oksidai po to sudaro nitratus. Kai reakcijoje sudarytas oksidas turi rūgštinių savybių, jis tampa rūgštimi. Nitrato rūgštis redukuodamasi sudaro NO_2, NO, N_2O, N_2 arba NH_4^+ produktus. Tai lemia reduktorių redokso potencialas, temperatūra ir rūgšties koncentracija. Pasyvieji metalai (įtampų eilėje yra dešinėje vandenilio pusėje) koncentruotą nitrato rūgštį redukuoja iki NO_2, o nemetalai (išskyrus borą) – iki NO. Kuo aktyvesnis yra metalas, tuo labiau jis redukuoja nitrato rūgštį. Šarminiai metalai nitrato rūgštį redukuoja iki amonio jono. Išskyrus platinos šeimos metalus ir auksą, nitrato rūgštyje tirpsta visi metalai, sudarydami vandenyje tirpias druskas. Platinos šeimos metalai ir auksas tirpsta koncentruotų HCl ir HNO_3 mišinyje (3 : 1), vadinamame karališkajame vandenyje:

$$Au + HNO_3 + 3HCl \rightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O,$$

$$3Pt + 12HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O.$$

Šiame mišinyje oksidatoriaus vaidmenį vaidina susidaręs atominis chloras:

$$3HCl + HNO_3 \rightarrow 3Cl + NO + 2H_2O.$$

Geležis, aliuminis, chromas ir kai kurie kiti metalai koncentruotoje nitrato rūgštyje pasyvuojasi, todėl techninė rūgštis HNO_3 gabenama aliuminio cis-

ternose. Organinės medžiagos nitrato rūgštyje oksiduojasi arba nitrinasi – prie jų prisijungia NO grupė. Todėl ji naudojama dažų gamyboje kaip nitrinimo agentas.

Nitrato rūgšties druskos nitratai gerai tirpsta vandenyje, netirpsta tik sunkiųjų metalų baziniai nitratai ir kai kurių organinių bazių, pavyzdžiui, nitrono nitratas $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$. Kalio, natrio ir kalcio nitratai vadinami salietromis. Nitratai kaitinami skyla trejopai:

$$NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + ½O_2,$$

$$Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaO + 2NO_2 + ½O_2,$$

$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + ½O_2.$$

Šarminėje terpėje nitratai yra stiprūs oksidatoriai:

$$2Fe + 3NaNO_3 \xrightarrow{140\ ^\circ C} Fe_2O_3 + 3NaNO_2.$$

Redokso procese nitratai redukuojasi iki nitrito jono NO_2^-, azoto arba amoniako:

$$8Al + 3NaNO_3 + 6NaOH + 8H_2O \rightarrow 8Na[Al(OH)_4] + 3NH_3.$$

Jei redokso procese susidaro oksidacinių savybių turinti medžiaga, pavyzdžiui, FeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, tai nitrato redukcijos produktas būna NO_2^- jonas, o jeigu reakcijos produktas oksidacinių savybių neturi, – N_2 arba NH_3:

$$5Zn + 2NaNO_3 + 8NaOH \xrightarrow{\text{lyd.}} 5Na_2ZnO_2 + N_2 + 4H_2O.$$

Vandeniniuose tirpaluose nitrato jono oksidacinės savybės yra daug silpnesnės negu išlydytų. Iš vandeninių tirpalų išsikristalizuoja bevandenis kalio nitratas. Jis yra nehigroskopiškas ir naudojamas juodojo parako gamybai. Iš amonio nitrato laboratorijoje gaunamas deguonis.

Azoto trąšose yra augalų įsisavinamo azoto. Vietoj grynų nitratinių trąšų (amonio, kalio, natrio arba kalcio) naudojami jų mišiniai, kuriuose, be azoto, dar būna fosforo, kalio ir mikroelementų.

Azoto trąšos skirstomos į amoniakines, nitratines ir amidines. Amoniakinių trąšų grupei priskiriamas amoniakas, amonio chloridas, amonio sulfatas, amofosas $NH_4H_2PO_4$ ir diamofosas $(NH_4)_2HPO_4$. Nitratinės trąšos yra salietros $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$ ir amonio nitratas NH_4NO_3. Amidinių trąšų grupei priskiriami karbamidas $CO(NH_2)_2$ ir kalcio cianamidas CaNCN.

Azoto fiksacija dirvoje. Augalai pasisavina azotą iš amoniako, nitrito ir nitrato rūgščių. Biologinės bakterijos oro azotą paverčia augalų proteinu. Žuvusių augalų proteinui hidrolizuojantis, susidaro aminorūgštys. Jas ardantys mikrobai – aminofiksatoriai išskiria amoniaką. Amino rūgštys sudaro dirvos humuso pagrindą.

Dirvoje susidaręs amoniakas, veikiamas Nitrosomonos bakterijų, oksiduojasi į nitrito rūgštį:

$$2NH_3+3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2H_2O.$$

Nitrobakterijos padeda nitrito rūgščiai oksiduotis iki nitrato rūgšties. Kadangi nitrito rūgštis oksiduojama labai intensyviai, tai dirvoje ji nesusikaupia. Dirvos nitritais ir nitratais minta augalų mikrobai, paversdami juos mikrobinės plazmos proteinais. Taigi azotą fiksuojančių aerobinių ir anaerobinių bakterijų Clostridium mirusios ląstelės duoda dirvožemiui papildomai azoto.

Susidarę dirvoje nitratai dėl silpnos aeracijos naudojami oksidacijai, o denitrifikatoriai, ardydami nitratus, į atmosferą išskiria azotą.

2.2.8. FOSFORAS, P

Atominis skaičius 15, atominė masė 30,97, valentiniai elektronai $3s^2 3p^3$, kiekis Žemės plutoje 0,11 % masės, jonizacijos potencialas 1012 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 2,1, jono(V) spindulys 0,038 nm, tankis 1,823 g/cm^3, lydymosi temperatūra 44,1 °C.

Pirmasis fosforą gavo alchemikas H. Brandas 1669 metais, kaitindamas šlapalo, kvarcinio smėlio ir anglies mišinį. 1743 metais A. Margraftas pasiūlė pramoninį fosforo gavimo būdą iš fosforito, kvarcinio smėlio ir anglies 1100÷1300 °C temperatūroje:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \rightarrow P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO.$$

Išsiskyrę fosforo garai surenkami po vandeniu ir taip gaunamas labai chemiškai aktyvus, nuodingas baltasis fosforas. Ilgesnį laiką šildomas beorėje erdvėje baltasis fosforas sudaro mažesnio cheminio aktyvumo raudonojo fosforo atmainą.

Fosforas gamtoje randamas tik junginiuose – fosfatuose: apatito $Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3$, fosforito $Ca_3(PO_4)_2$, ambligonito $LiAl(PO_4)F$, vivianito $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, ksenotimo YPO_4, monacito $(Ce,La)PO_4$ ir kt. mineraluose.

Šiuo metu fosforas gaunamas elektros krosnyse iš fosforito A. Margrafto metodu. Rečiau fosforas išgaunamas su anglimi kaitinant natrio metafosfatą:

$$6NaPO_3 + 10C \rightarrow P_4 + 2Na_3PO_4 + 10CO.$$

Vandenyje sukondensuotas fosforas būna baltojo fosforo atmainos. Jis sudaro taisyklingos trikampės piramidės struktūrą, lengvai lydosi, netirpsta vandenyje, chemiškai labai aktyvus, nuodingas ir ore savaime užsidega. Baltasis fosforas gerai tirpsta CS_2 ir kituose organiniuose tirpikliuose. Tamsoje baltasis fosforas švyti, ilgiau šildomos be oro sudaro sluoksniuotos struktūros polimerinį raudonąjį fosforą. Raudonasis fosforas tamsoje nešvyti, užsidega aukštesnėje negu 200 °C temperatūroje, netirpsta CS_2 tirpiklyje, nenuodingas ir yra

sunkesnis (tankis 2,200 g/cm^3) negu baltasis fosforas. Raudonasis fosforas naudojamas degtukams ir grynai ortofosfato rūgščiai gaminti:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO.$$

Nemažai raudonojo fosforo sunaudojama metalurgijoje ir puslaidininkių gamyboje.

Juodasis fosforas gaunamas ilgai be oro šildant 200 °C temperatūroje 12000 atm slėgyje baltąjį fosforą. Juodojo fosforo struktūra panaši į grafito. Jis yra puslaidininkis, ore užsidega 490 °C temperatūroje. Tai chemiškai neaktyviausia fosforo modifikacija.

Junginiai. Fosforas sudaro patvarius +3 ir +5 oksidacijos laipsnių junginius. Patvariausi fosforo junginiai yra +5 oksidacijos laipsnio. Nors vandenilio ir fosforo neigiamieji elektringumai yra vienodi, tačiau sąlygiškai laikoma, kad fosforo vandeniliuose (PH_3 ir P_2H_4) fosforo oksidacijos laipsnis yra +3. Fosforo jono spindulys yra didesnis negu azoto ir jis geba koordinuoti keturis deguonies atomus ir sudaryti tetraedrinės struktūros PO_4^{3-} anijoną. Fosforo deguoniniai junginiai yra panašesni į silicio negu į azoto junginius.

Fosforo vandeniliai. Fosfinas PH_3 gaunamas veikiant joninius metalų fosfidus mineralinėmis rūgštimis, taip pat disproporcionuojant baltajam fosforui šarmų tirpaluose:

$$Mg_3P_2 + 6HCl \rightarrow 2PH_3 + 3MgCl_2,$$

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3 + 3Ba(H_2PO_2)_2.$$

PH_3 – česnako kvapo, nuodingos, bespalvės dujos (verda –87,4 °C, lydosi –133 °C temperatūroje), vandenyje netirpsta, ore dega žalia liepsna. Jam, kaip ir amoniakui, būdingos bazinės savybės – su mineralinėmis bevandenėmis rūgštimis sudaro fosfonio druskas, pavyzdžiui, su dujiniu HCl sudaro PH_4Cl. Šios druskos vandenyje hidrolizuodamosi išskiria PH_3. Fosfinas ir fosfonio druskos yra reduktoriai. Sunkiųjų metalų druskas jie redukuoja iki metalo. Fosfonio druskos termiškai nepatvarios.

Difosfinas P_2H_4 susidaro kartu su fosfinu:

$$6P + 4KOH + 4H_2O \rightarrow P_2H_4 + 4KH_2PO_2.$$

Difosfinas yra sunkesnis už vandenį, bespalvis, lakus skystis, verdantis 52 °C temperatūroje. Ore difosfinas savaime užsidega, vandenyje netirpsta, su rūgštimis nereaguoja ir druskų nesudaro. Difosfino struktūra panaši į hidrazino. Šildomas šviesoje difosfinas skyla į fosfiną ir fosforą, yra stiprus reduktorius.

Binariniai fosforo junginiai su metalais vadinami fosfidais. Pagal cheminio ryšio energijos tipą jie skirstomi į joninius-druskinius, kovalentinius, deimantiškuosius ir metališkuosius. Daugiausia naudojama joninių fosfidų. Jie

gaunami šarminius arba šarminių žemių metalus aukštesnėje temperatūroje veikiant fosforu, anglimi redukuojant fosfatus:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow Ca_3P_2 + 8CO.$$

Joniniai fosfidai vandenyje intensyviai hidrolizuojasi, o sunkiųjų metalų metališkieji fosfidai vandenyje nesihidrolizuoja, jų savybės panašios į metalų lydinių savybes, jų cheminės formulės neatitinka elementų valentingumo, pavyzdžiui, Cu_3P, Cu_2P, CuP, CuP_2.

Halogenidai. Su halogenais fosforas sudaro P_2X_4, PX_3 ir PX_5 tipo halogenidus. Jie sintetinami tiesiogiai iš elementų. Fosforo trihalogenidai yra patvaresni negu pentahalogenidai. Kuo didesnis halogeno atominis skaičius, tuo mažesnio terminio patvarumo fosforo halogenidą jis sudaro. Fosforo trichloridas termiškai skyla 300 °C temperatūroje, tribromidas – kambario temperatūroje, o trijodido iš viso nėra.

Fosforo trichloridas PCl_3 yra bespalvis, troškaus kvapo, lakus skystis. Dėl intensyvios hidrolizės ore jis rūksta, susidaro H_2PHO_3 ir HCl.

Fosforo pentachloridas PCl_5 yra bespalvė, kieta, ore rūkstanti medžiaga. Vandenyje ji hidrolizuojasi stadijomis:

$$PCl_5 + HOH \rightarrow POCl_3 + 2HCl, \qquad POCl_3 + 3HOH \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl.$$

Esant mažam vandens kiekiui, susidaro fosforo oksotrichloridas, o didesniame vandens kiekyje hidrolizė vyksta iki galo – susidaro ortofosfato rūgštis. Fosforo pentachloridas naudojamas chlorinimo reakcijose:

$$PCl_5 + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COCl + POCl_3 + H_2O,$$

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3.$$

$POCl_3$ – ore rūkstantis, bespalvis skystis, verdantis 107 °C temperatūroje.

Deguoniniai junginiai. Fosforas sudaro tris oksidus: P_4O_6, $n(PO_2)$, P_4O_{10} ir keliolika deguoninių rūgščių.

Fosforo(III) oksidas P_2O_3 kambario temperatūroje yra pusiausviras su dimeru P_4O_6. Jis susidaro degant ore fosforui, kai reakcijos terpėje trūksta deguonies. Tai sniego baltumo, minkšti kaip vaškas kristalai (lydosi 23,8 °C temperatūroje). Ore lėtai hidratuodamasis jis sudaro metafosfito $n(HPO_2)$, pirofosfito $H_4P_2O_5$ ir ortofosfito H_2PHO_3 rūgštis.

Nuo kitų fosforo oksidų P_4O_6 oksidas atskiriamas oksidų mišinį pašildžius iki 60 °C temperatūroje ir nufiltravus pro asbestą. Šio oksido nuodingumas panašus kaip baltojo fosforo.

Fosforo mišrus oksidas $n(PO_2)$ yra bespalvė, blizganti kristalinė medžiaga. Jis susidaro ilgai šildant (210 °C) beorėje erdvėje P_4O_6 sudėties oksidą:

$$4P_4O_6 \rightarrow P_4 + 12PO_2.$$

Tirpstant vandenyje $n(PO_2)$, susidaro ortofosfato ir ortofosfito rūgštys:

$$2(PO_2) + 3HOH \rightarrow H_3PO_4 + H_2HPO_3.$$

Fosforo(V) oksidas P_4O_{10} gaunamas deginant fosforą deguonies pertekliuje, termiškai (300 °C) dehidratuojant ortofosfato rūgštį H_3PO_4. Tai balti, monokliniai, labai higroskopiški kristalai, dehidratuojantys daugelį oksorūgščių:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 2Cl_2O_7 + (HPO_3)_4,$$

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 2N_2O_5 + (HPO_3)_4.$$

Tirpdamas šiltame vandenyje P_4O_{10} sudaro metafosfato HPO_3, pirofosfato $H_4P_2O_7$ ir ortofosfato H_3PO_4 rūgštis.

Pagal P_4O_{10} hidratacijos laipsnį fosfato rūgštys skirstomos į meta-, piro- ir ortofosfato rūgštis. Oksorūgštyse fosforo oksidacijos laipsnis kinta nuo +1 iki +5.

Hipofosfitai susidaro karštuose šarmų tirpaluose disproporcionuojant baltajam fosforui:

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3 + 3Ba(PH_2O_2)_2.$$

Fosforo oksorūgštys ir druskos

Rūgštis	Oksidacijos laipsnis	Formulė	Rūgšties pavadinimas	Druskos pavadinimas
Ortorūgštys				
H_3PO_n	+1	HPH_2O_2	Hipofosfito	Hipofosfitai
	+3	H_2PHO_3	Fosfito	Fosfitai
	+5	H_3PO_4	Fosfato	Fosfatai
	+7	H_3PO_5	Peroksofosfato	Peroksofosfatai
Pirorūgštys				
$H_4P_2O_n$	+3	$H_4P_2O_5$	Pirofosfito	Pirofosfitai
	+4	$H_4P_2O_6$	Hipofosfato	Hipofosfatai
	+5	$H_4P_2O_7$	Pirofosfato	Pirofosfatai
	+6	$H_4P_2O_8$	Peroksodifosfato	Peroksodifosfatai
Metarūgštys				
$(HPO_n)_n$	+3	$(HPO_2)_n$	Metafosfito	Metafosfitai
	+5	$(HPO_3)_n$	Metafosfato	Metafosfatai
	+7	$(HPO_4)n$	Peroksometafosfato	Peroksometafosfatai

Susidariusį bario hipofosfitą veikiant praskiesta sulfato rūgštimi, gaunama hipofosfitinė rūgštis:

$$Ba(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HPH_2O_2 + BaSO_4.$$

Gryna hipofosfito rūgštis HPH_2O_2 yra balti kristalai, kurie lydosi 26,5 °C temperatūroje. Aukštesnėje negu 50 °C temperatūroje ji pradeda disproporcionuoti ir susidaro fosfino ir fosfito rūgštis HPH_2O_3. Hipofosfito rūgštis HPH_2O_2 yra vienvandenilė, palyginti stipri ($K = 8{,}9 \cdot 10^{-2}$) rūgštis. Ji yra stiprus reduktorius, termiškai nepatvari. Naudojamas 30÷50 % koncentracijos tirpalas. Pasyviųjų metalų druskas hipofosfito rūgštis redukuoja iki metalo:

$$2HgCl_2 + HPH_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Hg + H_3PO_4 + 4HCl.$$

Oro deguonis ir jodas hipofosfito rūgšties neoksiduoja. Tirpale susidaro dvi jos tautomerinės formos:

$$H_2PO(OH) \rightleftarrows HP(OH)_2.$$

Stiprių redukcinių savybes turi ir jos druskos hipofosfitai. Hipofosfitai yra termiškai patvaresni negu hipofosfito rūgštis. Natrio hipofosfitu redukuojant metalų druskas, metalų paviršiuje sudaromos cheminės dangos

$$NiCl_2 + NaPH_2O_2 + H_2O \rightarrow Ni + NaHPHO_3 + 2HCl,$$

arba gaunami metalų hidridai:

$$4CuSO_4 + 3HPH_2O_2 + 6H_2O \rightarrow 4CuH + 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4.$$

Fosfito rūgštis H_2PHO_3 gaunama hidrolizuojant fosforo trihalogenidus. Gryna fosfito rūgštis yra baltos spalvos kristalai (lydosi 70,1 °C temperatūroje), gerai tirpsta vandenyje (iki 80 % koncentracijos), šildoma 250÷270 °C temperatūroje disproporcionuoja į ortofosfato rūgštį ir fosfiną. Fosfito rūgštis yra vidutinio stiprio ($K_1 = 5{,}1 \cdot 10^{-2}$) divandenilinė rūgštis. Fosfito rūgšties oro deguonis neoksiduoja. Metalų druskų tirpalus ji redukuoja iki metalo, o pati oksiduojasi iki fosfato rūgšties. Vandeniniuose tirpaluose sudaro dvi tautomerines formas:

$$HPO(OH)_2 \rightleftarrows P(OH)_3.$$

Jos druskos fosfitai šildomi disproporcionuoja:

$$4Na_2PHO_3 \rightarrow PH_3 + 2Na_3PO_4 + Na_2HPO_4.$$

Ortofosfato rūgštis H_3PO_4 pramonėje gaunama fosforitus arba apatitus veikiant sulfato rūgštimi:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4,$$

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 + 2HF.$$

Laboratorijoje ji gaunama nitrato rūgštimi oksiduojant raudonąjį fosforą:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5NO.$$

Gryna ortofosfato rūgštis yra bespalviai kristalai (lydosi 42,35 °C temperatūroje, vandeniu skiedžiasi bet kuriuo santykiu). Tai vidutinio stiprio rūgštis: $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$. Kambario temperatūroje reduktoriams atspari, o kaitinama (800 °C) vaidina oksidatorių vaidmenį:

$$5B + 3H_3PO_4 + 3H_2O \rightarrow 5H_3BO_3 + 3P.$$

Šarmai ortofosfato rūgštį neutralizuoja stadijomis: vandeniniame tirpale vieną vandenilio atomą (metiloranžinis) arba du vandenilio atomus (fenolftaleinas). Lydant ortofosfato rūgštį su šarmais, galima neutralizuoti tris rūgšties vandenilio atomus. Kalkėmis veikiant ortofosfato rūgšties vandeninį tirpalą, gaunamas $CaHPO_4$, kuris po to persigrupuoja į hidroksilapatitą $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ ir pirminį kalcio fosfatą:

$$7CaHPO_4 + H_2O \rightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH) + 2Ca(H_2PO_4)_2.$$

Vandenyje gerai tirpsta tik pirminiai fosfatai, pavyzdžiui, kalcio pirminio fosfato $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ tirpumas vandenyje siekia 14,5 g/100 g vandens. Antrinio kalcio fosfato $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ tirpumas vandenyje tesudaro 70,6 mg/l, o tretinio kalcio sulfato $Ca_3(PO_4)_2$ tirpumas – 0,4 mg/l.

Labai rūgščiuose tirpaluose fosfato rūgštis, sąveikaudama su amonio molibdatu, sudaro geltonos spalvos amonio dodekamolibdatofosfato $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ nuosėdas:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 6H_2O + 21NH_4NO_3 + 6H_2O.$$

Dėl PO_4^{3-} ir HPO_4^{2-} hidrolizės vandenyje tirpių tretinių ir antrinių fosfatų tirpalų reakcijos yra šarminės (atitinkamai pH=12,1 ir pH = 8,9). Dėl tolesnės $H_2PO_4^-$ jono disociacijos pirminių fosfatų tirpalai yra rūgštūs (pH = 4,6).

Ortofosfato rūgštį H_3PO_4 šildant 215 °C temperatūroje arba išstumiant ją iš pirofosfatų, gaunama pirofosfato rūgštis $H_4P_2O_7$, pavyzdžiui, iš bario pirofosfato sulfato rūgštimi arba iš švino pirofosfato vandenilio sulfido rūgštimi. Pirofosfatai susidaro kaitinant antrinius fosfatus:

$$2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Pirofosfato rūgštis $H_4P_2O_7$ yra labai higroskopiški, bespalviai kristalai (lydosi 61 °C temperatūroje). Ji yra stipresnė negu ortofosfato rūgštis. Šarmai neutralizuoja du arba visus keturis pirofosfato rūgšties vandenilio atomus, suda-

rydami metalo–divandenilio fosfatus ir pirofosfatus. Pirmieji vandenyje tirpsta geriau negu neutralūs pirofosfatai.

Metafosfato rūgštis $(HPO_3)_n$ gaunama 250÷300 °C temperatūroje dehidratuojant ortofosfato rūgštį. Tai balta, stiklinė arba kristalinė, labai higroskopiška polimerinė medžiaga. Ji yra stipri rūgštis. Jos $[PO_4]^{3-}$ tetraedrai, kaip ir silikatų $[SiO_4]^{4-}$, sudaro trinarių, keturnarių ir šešianarių žiedų arba begalinių grandinių ir juostų linijines struktūras. Metafosfato rūgštis koaguliuoja kiaušinio baltymą, o su $AgNO_3$ sudaro geltoną $AgPO_3$. Trimeriniai fosfatai yra kristaliniai, o didesnės polikondensacijos laipsnio metafosfatai – amorfiški. Lydant metafosfatus, gaunami stiklai. Šarminių metalų metafosfatais minkštinamas vanduo, jie naudojami kaip plovimo priemonė.

Hipofosfato rūgštis $H_4P_2O_6$ susidaro drėgname ore deginant fosforą, veikiant $BaH_2P_2O_6$ sulfato rūgštimi. Tai bespalviai kristalai (lydosi 70 °C temperatūroje), kurie vandenyje sudaro monohidratus ir dihidratus, vidutinio stiprio rūgštis. Šildomi disproporcionuoja į ortofosfato ir ortofosfito rūgštis. Hipofosfato rūgštis yra reduktorius, su natrio acetatu sudaro netirpią $Na_2H_2P_2O_6$ druską.

Vandenyje tirpsta tik šarminių metalų hipofosfatai. Juos oksidatoriai oksiduoja iki pirofosfatų. Natrio hipofosfatas $Na_4P_2O_6$ naudojamas medicinos preparatų sintezei. Jis gaunamas raudoną fosforą oksiduojant šarminėje terpėje natrio hipochloritu:

$$2P + 4NaClO + 4NaOH \rightarrow Na_4P_2O_6 + 4NaCl + 2H_2O.$$

Fosforo trąšos. Svarbiausios fosforo trąšos yra superfosfatas, amofosas $NH_4H_2PO_4$ ir diamofosas $(NH_4)_2HPO_4$. Superfosfatas gaunamas apatitus veikiant sulfato rūgštimi:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HF.$$

Kalcio pirminio fosfato ir kalcio sulfato mišinys vadinamas superfosfatu. Jame esantis kalcio sulfatas yra balastas. Naudingesnis yra dvigubasis superfosfatas, gaunamas fosforitą veikiant ortofosfato rūgštimi:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Gera fosforo trąša yra antrinis kalcio fosfatas – precipitatas $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, gaunamas ortofosfato rūgštį neutralizuojant kalkių tirpalu:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O.$$

Ortofosfato rūgštį neutralizuojant amoniaku, gaunamas amofosas $NH_4H_2PO_4$ arba diamofosas $(NH_4)_2HPO_4$.

Fosforo sulfidai. Priklausomai nuo baltojo (100 °C) arba raudonojo (250 °C) fosforo ir sieros stechiometrinio santykio mišinyje, fosforas su siera

sudaro tris sulfidus: P_4S_3, P_4S_7 ir P_4S_{10}. Jie tirpsta CS_2 tirpiklyje, netirpsta vandenyje, nors šiltame vandenyje P_4S_7 ir P_4S_{10} hidrolizuojasi:

$$P_4S_7 + 13HOH \rightarrow 3H_2PHO_3 + H_3PO_4 + 7H_2S,$$

$$P_4S_{10} + 16HOH \rightarrow 4H_3PO_4 + 10H_2S.$$

Fosforo sulfidai ore dega.

Fosforo nitridas PN susidaro 800 °C temperatūroje kaitinant P_4O_{10} amoniako atmosferoje. Tai bespalvė, kieta medžiaga, vandenyje hidrolizuojasi.

2.2.9. FLUORAS, F

Atominis numeris 9, atominė masė 18,998, valentiniai elektronai $2s^2 2p^5$, kiekis Žemės plutoje 0,054 % masės, jonizacijos potencialas 1680,5 kJ/mol, neigiamasis elektringumas 3,98, jono(–1) spindulys 0,133 nm, tankis 1,513 g/cm^3, lydymosi temperatūra –218,6 °C, virimo temperatūra – 188,1 °C.

Halogenai žinomi nuo seniausių laikų. Fluoro pavadinimas kilęs nuo mineralo fluorito CaF_2 (lot. *fluor* – tekantis skystis).

A. Muasonas jį gavo elektrolizuodamas išlydytą KHF_2. Svarbiausi fluoro mineralai yra fluoritas CaF_2, kriolitas $Na_3[AlF_6]$, fluoroapatitas $Ca_5(PO_4)_3F$. Fluoras ir fluoro junginiai dažniausiai gaunami iš fluorito. Aliuminiui išgauti elektrolize reikalingas kriolitas sintetinamas, nes gamtinio kriolito nepakanka. Iš apatito gaunamas superfosfatas ir išsiskiria HF dujos, kurios sugaudomos $Al(OH)_3$ suspensija.

Fluoro dujos laboratorijoje ir pramonėje gaunamos elektrolizuojant KF, ištipintą bevandeniame HF.

Fluoro atomo valentiniame sluoksnyje yra $2s^2 2p^5$ valentiniai elektronai, ir nuostovios būsenos fluoras gali sudaryti –l ir 0 oksidacijos laipsnio junginius. Sužadintos būsenos fluoras neturi, nes nėra *d* elektronų pasluoksnio. Oksidacijos laipsnis (+1) fluorui taip pat negalimas, nes nėra elektronui gimiringesnio elemento. *d* elektronų pasluoksnio fluoro atome nebuvimas lemia lengvą dviatomės molekulės disociaciją ir didelį fluoro cheminį aktyvumą. Fluoras reaguoja beveik su visais (išskyrus He, Ne, Ar ir Kr) elementais, tarpe jų net su radonu ir ksenonu. Fluoro didelis cheminis aktyvumas susijęs su jo labai dideliu (E^0 = 2,866 V) redokso potencialu. Fluoras elementus oksiduoja iki jų aukščiausiojo oksidacijos laipsnio. Junginiuose fluoro oksidacijos laipsnis visada yra (–l); jis susidaro prisijungęs vieną svetimą elektroną.

Apie 75 % fluoro sunaudojama gaunant branduolinei technikai reikalingą UF_6, sieros heksafluoridą SF_6, reikalingą dielektrikams, gaminant fluorinimo agentus ClF_3, BrF_3, JF_5, iš fluoridų išgaunant W ir Re ir t. t.

Junginiai. Visuose junginiuose fluoras būna tik F^- jono pavidalo. Toks jonas gali būti laisvas arba įeiti į kompleksinių jonų sudėtį.

Vandenilio fluoridas HF gaunamas mineralą fluoritą CaF_2 veikiant koncentruota sulfato rūgštimi; jis taip pat išsiskiria iš fluoro apatito, apdorojamo sulfato rūgštimi:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF + CaSO_4,$$

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 + HF.$$

Superfosfato gamyklose išsiskyręs HF sujungiamas su SiO_2, susidaro $H_2[SiF_6]$.

Vandenilio fluoridas yra bespalvis, lakus skystis, verdantis 19,5 °C temperatūroje. Jo molekulės sujungtos vandeniliniais ryšiais ir dėl to vandenilio fluoridas turi anomaliai aukštą virimo temperatūrą. Vandenilio fluoridas veikia odą, šalina iš vandens kalcio jonus, sukelia metalų koroziją. Daug HF sunaudojama kriolito sintezei, urano ir naftos perdirbimo pramonėje, gaminant chloropreninį kaučiuką, aniliną, išgaunant metalus iš rūdų, ėsdinant stiklą ir t. t.

Bevandenis HF yra elementų, jų oksidų, hidroksidų fluorinimo agentas. Su vandeniu HF maišosi bet kuriuo santykiu, sudarydamas $HF{\cdot}H_2O$, $H_2O{\cdot}2HF$ ir $H_2O{\cdot}4HF$ (lydosi atitinkamai –35,5 °C; –75,5 °C ir –100,4 °C temperatūroje) hidratus. Juose vandeniliniais ryšiais sujungti hidroksonio $[H_3O]^+$ katijonai su F^-, $[HF_2]^-$ ir $[H_3F_4]^-$ anijonais. Vandenilio fluoridas sudaro aceotropinį ($HF{-}H_2O$) 38 % koncentracijos mišinį, verdantį 112 °C temperatūroje. Iš to galima spręsti, kad garinant HF praskiestą tirpalą, galima pasiekti iki 38 % koncentraciją.

Vandenilio fluorido druskos yra elementų fluoridai EF_x. Dažniausiai tai yra stechiometriniai junginiai, kurių sudėtį lemia elemento oksidacijos laipsnis. Metalų fluoridai, išskyrus šarminių metalų fluoridus, vandenyje netirpsta ir gaunami jonų mainų reakcijomis, metalus, jų oksidus, hidroksidus arba karbonatus veikiant skysta HF rūgštimi arba juos kaitinant HF atmosferoje. Bevandenis HF naudojamas, kai reikia gauti difluoridus ZnF_2, CdF_2, GeF_2, SnF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2 ir NiF_2; trifluoridus GaF_3 ir lantanoidų trifluoridus; tetrafluoridus TiF_4, ZrF_4, HfF_4, ThF_4 ir pentafluoridus NbF_5 ir TaF_5. Aukštesnių oksidacijos laipsnių fluoridams gauti naudojami ClF_3, BrF_5, JF_7 ir kiti halogenų fluoridai.

Fluoras su deguonimi sudaro deguonies difluoridą OF_2. Jis gaunamas F_2 dujoms reaguojant su vandeniniu NaOH tirpalu:

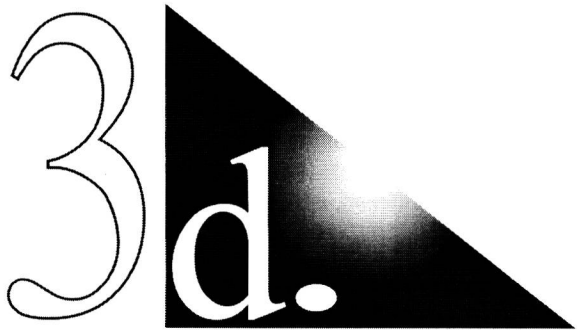
$$2F_2 + 2NaOH \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O.$$

Deguonies difluoridas yra bespalvės, labai nuodingos dujos. Jų kondensatas šviesiai geltonos spalvos skystis (lydosi –223,8 °C, verda –145,3 °C temperatūroje). Termiškai skyla 200 °C temperatūroje. Jo struktūra panaši į vandens molekulės struktūrą. Deguonies difluoridas yra stiprus oksidatorius ir aktyvus

fluorinimo agentas. Daugelis elementų su deguonies difluoridu sudaro fluoridus ir oksidus.

Labai žemoje temperatūroje fluoras, disproporcionuodamas vandenyje, sudaro HOF ir HF rūgštis. Hipofluorito rūgštis HOF yra balta, kieta medžiaga. Lydosi –117 °C temperatūroje, sudaro šviesiai geltoną skystį, verdantį žemesnėje negu kambario temperatūroje. Kambario temperatūroje HOF skyla ir yra labai stiprus oksidatorius.

Dideguonies difluoridas O_2F_2 gaunamas reaguojant fluorui su deguonimi elektros iškrovoje arba –196 °C temperatūroje apšvitinus O_2 ir F_2 mišinį radioaktyviaisiais spinduliais. Tai gelsva, kieta medžiaga ir skystis (lydosi –154 °C ir verda –57 °C). Dideguonies difluoridas O_2F_2 ne toks atsparus kaitrai kaip OF_2.



CHEMIJOS uždavinių ir pratimų sprendimo pavyzdžiai

3.1. STECHIOMETRINIAI SKAIČIAVIMAI

Cheminiuose procesuose dalyvaujančių (reaguojančių) medžiagų kiekiai, taip pat susidarančių medžiagų (reakcijos produktų) kiekiai chemijoje apskaičiuojami pagal reakcijų lygtis. Reakcijų lygtyse medžiagų kiekiai vadinami stechiometriniais kiekiais. Medžiagų kiekių skaičiavimai pagal cheminių reakcijų lygtis vadinami stechiometriniais skaičiavimais. Stechiometriniai skaičiavimai remiasi pagrindiniais chemijos (masės tvermės, sudėties pastovumo, kartotinių santykių) dėsniais.

Sprendžiant uždavinius pagal stechiometrijos taisyklę, būtina parašyti cheminių reakcijų lygtis. Paskui nustatomi reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų stechiometriniai kiekiai. Žinant dviejų reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų stechiometrinius kiekius, sudaromos proporcijų lygtys ir apskaičiuojamas nežinomas dydis.

3.1.1. MEDŽIAGŲ MOLEKULINĖ MASĖ

Į molekulių sudėtį įeina vienodų ir skirtingų elementų įvairūs atomų skaičiai. Medžiagų molekulės masė (molekulinė) yra elementų atomų masių (atominių) suma. Elementų atomų skaičius molekulių formulėse nurodomas indeksais. Apskaičiuojant medžiagos molekulinę masę, elementų atomų atominių masių dydžiai dauginami iš indeksų, o paskui gauti rezultatai susumuojami.

1. Apskaičiuokite tetraakvavario(II) sulfato hidrato $[Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$ molekulinę masę.

Sprendimas. Vieno vario atomo atominė masė $1 \cdot 63{,}54 = 63{,}54$. Penkių vandens molekulių molekulinių masių suma $5 \cdot [(2 \cdot 1{,}008) + 15{,}99] = 90{,}03$. Vieno sieros atomo atominė masė $1 \cdot 32{,}06 = 32{,}06$. Keturių deguonies atomų atominių masių suma $4 \cdot 15{,}99 = 63{,}96$. Sudėję vario, vandens, sieros ir deguonies masių sumas $(63{,}54 + 90{,}03 + 32{,}06 + 63{,}96)$, gauname junginio molekulinę masę: 250,49.

2. Apskaičiuokite kalio dichromato $K_2Cr_2O_7$ molekulinę masę.

Sprendimas. Dviejų kalio atomų atominių masių suma $2 \cdot 39{,}10 = 78{,}20$. Dviejų chromo atomų atominių masių suma $2 \cdot 51{,}99 = 103{,}98$. Septynių deguonies atomų atominių masių suma $7 \cdot 15{,}99 = 111{,}93$. Junginio molekulinė masė yra visų elementų atomų atominių masių $(78{,}20 + 103{,}98 + 111{,}93)$ suma: 294,11.

3.1.2. ELEMENTŲ SANTYKIO CHEMINIAME JUNGINYJE NUSTATYMAS

Elementų masių santykis cheminiame junginyje apskaičiuojamas remiantis jo molekulės chemine formule. Elementų masių santykį junginyje apskaičiuojame vieno kurio nors elemento atžvilgiu.

◢ 1. Apskaičiuokite kalio dichromato $K_2Cr_2O_7$ elementų masių santykį chromo atžvilgiu.

Sprendimas. Kalio, chromo ir deguonies atominių masių sumos yra 78,2; 103,98 ir 111,93. Visas atominių masių sumas padaliję iš chromo atominių masių sumos (103,98), gauname 0,72:1:1,076.

3.1.3. ELEMENTO PROCENTINIO KIEKIO NUSTATYMAS CHEMINIAME JUNGINYJE

Chemijoje medžiagų elementų kiekiai dažniausiai išreiškiami procentiniais vienetais. Medžiagoje elementų procentinis kiekis apskaičiuojamas procentiniais vienetais viso junginio molekulinės masės atžvilgiu.

◢ 1. Kalio dichromato molekulinė masė yra 294,11. Kalio, chromo ir deguonies elementų atominių masių sumos atitinkamai yra lygios 78,2, 103,98 ir 111,93. Kalio, chromo ir deguonies elementų procentinis kiekis kalio dichromate sudaro:

kalio $78,2/294,11 \cdot 100 = 26,59$ %,
chromo $103,98/294,11 \cdot 100 = 35,35$ %,
deguonies $111,93/294,11 \cdot 100 = 38,06$ %.

3.1.4. MEDŽIAGOS KIEKIO NUSTATYMAS PAGAL VIENO ELEMENTO MASĖS KIEKĮ

◢ 1. Apskaičiuokite, kokiame natrio sulfato Na_2SO_4 masės kiekyje yra 5 g sieros.

Sprendimas. Natrio sulfato molekulinė masė yra: $(2 \cdot 22,99 + 32,06 + 4 \cdot 15,99) = 142$, t. y. natrio sulfato molis lygus 142 g. Natrio sulfato viename molyje, arba 142 gramuose, yra vienas molis, arba 32,06 g, sieros. Sudarome proporciją:

142 g Na_2SO_4 turi 32,06 g sieros,
x – 5 g sieros; $142:x = 32,06:5$.

Randame nežinomąjį: $x = 142 \cdot 5/32,06 = 22,14$ g natrio sulfato druskos.

3.1.5. ELEMENTO KIEKIO NEŽINOMOJE MEDŽIAGOJE NUSTATYMAS

1. Kiek gramų kalcio yra 20 gramų kalcio karbonato $CaCO_3$?

Sprendimas. Kalcio karbonato $CaCO_3$ molekulinė masė 40,08 + 12,0 + (3·15,99) = 100,05, t. y. jo molio masė yra 100,05 gramo. Kalcio karbonato formulė rodo, kad jame yra vienas kalcio atomas, t. y. viename kalcio karbonato molyje yra 40,08 g kalcio. Tada

100,05 g $CaCO_3$ turi 40,08 g kalcio,
20 g – x,

arba proporcija 100,05:20 = 40,08:x.

Apskaičiuojamas nežinomasis: x = 40,08·20/100,05 = 8,01g kalcio.

Chemijos praktikoje dažnai naudojamos negrynos medžiagos. Todėl, atliekant cheminius eksperimentus, reikia apskaičiuoti grynų medžiagų kiekius.

2. Apskaičiuokite, kiek viename kilograme magnezito $MgCO_3$ rūdos yra gryno magnio karbonato, jei rūda turi 90 % magnio karbonato.

Sprendimas. Rūdoje gryno magnio karbonato yra:

1000·90/100 = 900 g.

Magnio karbonato molekulinė masė 24,31 + 12 + (3·15,99) = 84,28, o molio masė 84,28 g. Magnio oksido molekulinė masė yra 24,31 + 15,99 = 40,3, arba magnio oksido molis lygus 40,3 g.

Tada magnio karbonate yra magnio oksido:

84,28 g $MgCO_3$ turi 40,3 g MgO,
900 g – x, arba

proporcija x = 40,3·900/84,28 = 430,35 g.

3. Apskaičiuokite, kiek vario yra 200 gramų 5 % vario sulfato $CuSO_4$ tirpalo.

Sprendimas. Tirpalo procentinė koncentracija nusakoma medžiagos kiekiu, lygiu procentams, šimte gramų tirpalo. Pagal uždavinio sąlygą:

100 g tirpalo yra 5 g vario sulfato,
200 g – x g; x = 10 g $CuSO_4$.

Vario sulfato $CuSO_4$ druskos molyje 63,54 + 32,06 + (4·15,99) = 159,56 g yra 63,54 g vario.

Sudarome proporciją:

159,56 g $CuSO_4$ yra 63,54 g vario,
10 g – x g vario; $x = 63{,}54 \cdot 10/159{,}56 = 3{,}98$ g.

4. Apskaičiuokite, kokiame kiekyje 25 % kalcio chlorido $CaCl_2$ tirpalo yra 4 gramai kalcio.

Sprendimas. Kalcio chlorido $CaCl_2$ molinė masė $40{,}08 + (2 \cdot 35{,}45) = 110{,}98$, o molio masė 110,98 g. Druskos molyje

110,98 g yra 40,08 g kalcio
x – 4 g; $x = 110{,}98 \cdot 4/40{,}08 = 11{,}07$ g $CaCl_2$.

100 gramų 25 % koncentracijos tirpalo yra 25 g kalcio chlorido.

x – 11,07 g

$x = 100 \cdot 11{,}07/25 = 44{,}28$ g.

Ats. 44,28 gramo 25 % koncentracijos tirpalo.

3.1.6. REAKCIJOS PRODUKTO KIEKIO NUSTATYMAS PAGAL REAGUOJANČIOS MEDŽIAGOS KIEKĮ

1. Apskaičiuokite, kiek vario galima gauti geležies milteliais veikiant 16 g vario sulfato.

Sprendimas. Reakcijos lygtis ir jos stechiometriniai kiekiai:

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu\,.$$
159,56 55,85 151,87 63,54

159,56 g – 63,54,
Pagal sąlygą 16 g – x g,
$x = 63{,}54 \cdot 16/159{,}56 = 6{,}37$ g.

Ats. 6,37 g vario sulfato.

3.1.7. REAGUOJANČIOS MEDŽIAGOS NUSTATYMAS PAGAL REAKCIJOS PRODUKTO KIEKĮ

1. Apskaičiuokite, kiek vario sulfato turi reaguoti su natrio šarmu, kad susidarytų 10 gramų vario hidroksido nuosėdų.

Sprendimas. Reakcijos lygtis ir jos stechiometriniai kiekiai

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4.$$
159,56 2·40 97,536 142

Pagal reakcijos lygtį, kad susidarytų 97,536 gramo vario hidroksido nuosėdų, turi reaguoti 159,56 gramo vario sulfato. Kad susidarytų 10 gramų vario hidroksido nuosėdų, turi reaguoti x gramų vario sulfato:

159,56 g $CuSO_4$ reaguodamas sudaro 97,536 g $Cu(OH)_2$,
x g – 10 g,
$x = 159,56 \cdot 10/97,536 = 16,36$ g.

Ats. 16,36 g vario sulfato druskos.

3.1.8. VIENOS REAGUOJANČIOS MEDŽIAGOS KIEKIO NUSTATYMAS PAGAL ŽINOMĄ KITOS REAGUOJANČIOS MEDŽIAGOS KIEKĮ

1. Koks kiekis natrio šarmo iš 80 gramų vario sulfato visiškai išstumia vario hidroksidą ?

Sprendimas. Reakcijos lygtis ir jos stechiometriniai kiekiai

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4.$$
$$159,56 \quad 2 \cdot 40 \quad 97,536 \quad 142$$

Pagal reakcijos lygtį 159,56 g vario sulfato reaguoja su 2·40 g natrio šarmo. Kad visiškai sureaguotų 80 g vario sulfato, natrio šarmo reikės:

159,56 g $CuSO_4$ reaguoja su 80 g NaOH,
80 g – x g; $x = 80 \cdot 80/159,56 = 40,11$ g NaOH.

3.1.9. VIENO REAKCIJOS PRODUKTO KIEKIO NUSTATYMAS PAGAL KITO REAKCIJOS PRODUKTO KIEKĮ

1. Kiek natrio sulfato druskos susidaro šalia 9,75 g vario hidroksido nuosėdų, reaguojant vario sulfatui su natrio šarmu ?

Sprendimas. Reakcijos lygtis

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4.$$
$$159,56 \quad 80 \quad 97,536 \quad 142$$

Susidarant 97,536 g vario hidroksido nuosėdų, šalia jų susidaro 142 gramai natrio sulfato. Kai susidaro 9,75 g $Cu(OH)_2$, šalia jo susidaro x gramų natrio sulfato. Tada $x = 142 \cdot 9,75/97,536 = 14,19$ g natrio šarmo druskos.

3.1.10. NEGRYNŲ, REAGUOJANČIŲ VANDENS TIRPALUOSE MEDŽIAGŲ KIEKIŲ NUSTATYMAS, ŽINANT TŲ MEDŽIAGŲ GRYNUMO LAIPSNĮ ARBA TIRPALO PROCENTINĘ KONCENTRACIJĄ

1. Kiek gramų CO_2 dujų susidaro termiškai skaidant 1 kg 95 % grynumo magnezito $MgCO_3$?

Sprendimas. Negryno magnezito viename kilograme yra: 1000·95/100 = 950 g gryno magnezito. Magnezitas termiškai skaidosi:

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 .$$

Reakcijos stechiometriniai kiekiai : 84 40 44

Termiškai skaidantis 950 gramų gryno magnezito, turi susidaryti: 84 : 950 = 44 : x. Tada x = 44·950/84 = 497,92 g CO_2 dujų.

3.1.11. REAKCIJOS PRODUKTO IŠEIGOS NUSTATYMAS

Reakcijos išeiga – tai faktiškai gaunamo reakcijos produkto procentinis santykis, lyginant su teoriniu reakcijos produkto kiekiu.

1. Pro vario sulfato tirpalą praleidus 96500 kulonų elektros srovės, ant katodo išsiskyrė 31 g metalinio vario. Nustatykite vario gavimo išeigą.

Sprendimas. Pagal Faradėjaus elektrolizės dėsnius elektros srovės vienas faradėjus, arba 96500 kulonų, teoriškai turi ant elektrodo išskirti vieną metalo molekvivalentą arba 63,54/2 = 31,77 g vario. Tokios elektrolizės išeiga: (31/31,77)·100 = 97,5 %.

3.1.12. REAKCIJOS PRODUKTO KIEKIO NUSTATYMAS, ŽINANT REAKCIJOS IŠEIGĄ

1. Kokį vandenilio dujų tūrį standartinėmis sąlygomis (st. sąl.) sudaro 4,9 g sulfato rūgšties H_2SO_4, reaguojančios su cinko milteliais, jei reakcijos išeiga siekia 95 %?

Sprendimas. Tos reakcijos lygtis ir stechiometriniai kiekiai:

$$H_2SO_4 + Zn \rightarrow H_2 + ZnSO_4.$$
98 65 22,4 litro

Pagal A. Avogadro dėsnio išvadą standartinėmis sąlygomis vienas dujų molis užima 22, 4 litro tūrį.

Teoriškai, t. y. reakcijai vykstant iki galo, vandenilio dujų turėtų išsiskirti:

98 g H_2SO_4 išskiria 22, 4 litro vandenilio,
4,9 g – x; x = 22,4·4,9/98 = 1,12 litro.

Įvertinus reakcijos išeigą, vandenilio dujų išsiskirs 1,12·95/100 = 1,064 l.

3.1.13. REAKCIJOS PRODUKTO KIEKIO NUSTATYMAS, NAUDOJANT VIENOS REAGUOJANČIOS MEDŽIAGOS PERTEKLIŲ

Pradžioje apskaičiuojami medžiagų teoriniai kiekiai, laikant, kad reakcijos produktų išeiga 100 %. Po to sprendžiama, ar pakankamai buvo reaguojančios medžiagos.

1. Kokį kiekį natrio nitrato gausime, neutralizuodami 130 g nitrato rūgšties su 80 g natrio šarmo ?

Sprendimas. Laikoma, kad buvo naudotos grynos medžiagos ir reakcijos išeiga buvo 100 %.

Neutralizacijos reakcijos lygtis $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$.
63 40 85 18

Skaičiuojama tariant, kad nitrato rūgštį neutralizuoja 80 g natrio šarmo. Tada :

40 g NaOH reaguoja su 63 g HNO_3,
80 g NaOH – x g; x = 63·80/40 = 126 g.

Turime nitrato rūgšties perteklių: 130 – 126 = 4 g. Todėl natrio nitrato kiekis apskaičiuojamas pagal natrio šarmo kiekį.

3.2. SKAIČIAVIMAI PAGAL DUJŲ DĖSNIUS

Kai reakcijose susidaro dujiniai reakcijos produktai, stechiometriniai skaičiavimai suprastėja, jei taikomi dujų dėsniai ir jų išvados. Pagal A. Avogadro dujų dėsnio pirmąją išvadą, dujų vienas molis standartinėmis sąlygomis (esant 0 °C temperatūrai ir 760 mmHg slėgiui) užima 22,4 litro tūrį. Dujų molekulinė masė M yra lygi vandenilio dujų dvigubam tankiui D, t. y. M = 2D. Vandenilio dujos yra 14,5 karto lengvesnės už orą, kurio molekulinė masė 29. Dujų vieno litro masė yra lygi m = M/22,4.

3.2.1. DUJŲ TŪRIO MASĖS NUSTATYMAS STANDARTINĖMIS SĄLYGOMIS

1. Apskaičiuokite deguonies litro masę standartinėmis sąlygomis.

Sprendimas. Deguonies atominė masė lygi 15,99. Deguonis yra dviatomės dujos, t. y. jo molekulėje O_2 yra du deguonies atomai. Tada deguonies molio masė 15,99·2 = 31,98. Toks deguonies dujų kiekis standartinėmis sąlygomis užima 22,4 litro tūrį, o vieno litro masė būtų tokia:

31,98 g deguonies užima 22,4 litro
x g – 1 litras; x = 31,98·1/22,4 = 1,43 g.

3.2.2. DUJŲ MASĖS TŪRIO NUSTATYMAS STANDARTINĖMIS SĄLYGOMIS

1. Kokį tūrį užima 1 g CO_2 dujų standartinėmis sąlygomis?

Sprendimas. Vieno molio CO_2 masė sudaro 44 g. Toks dujų kiekis standartinėmis sąlygomis užima 22,4 litro tūrį. Pagal proporciją :

44 g CO_2 dujų užima 22,4 litro tūrį,
1 g – x, x = 22,4·1/44 = 0,51 litro.

Padalijus dujų molekulinę masę iš 22,4 litro, gaunama dujų vieno litro masė.

3.2.3. DUJŲ MOLEKULINĖS MASĖS NUSTATYMAS PAGAL DUJŲ TŪRIO MASĘ

1. Apskaičiuokite vandenilio dujų molekulinę masę, jeigu standartinėmis sąlygomis jų vieno litro masė lygi 0,089 g.

Sprendimas. Dujų vienas molis standartinėmis sąlygomis užima 22,4 litro tūrį. Pagal proporciją:

1 litro vandenilio dujų masė lygi 0,089 g,
22,4 litrų – x; x = 0,089·22,4 = 1,9936 g.

Apytikrė vandenilio dujų molio masė lygi 1,9936 g ≈ 2 g.

3.2.4. DUJŲ TANKIO NUSTATYMAS ORO ATŽVILGIU, ŽINANT JŲ TANKĮ VANDENILIO ATŽVILGIU

1. Vandenilio sulfido H_2S tankis vandenilio atžvilgiu lygus 17. Apskaičiuokite vandenilio sulfido tankį oro atžvilgiu.

Sprendimas. Vandenilio dujos yra 14,5 karto lengvesnės už orą. Todėl vandenilio sulfidas yra sunkesnis už orą:

D = 17/14,5 = 1,17 karto.

Dujų tankį oro atžvilgiu galima apskaičiuoti padalijus dujų molekulinę masę iš oro molekulinės masės. Pavyzdžiui, vandenilio sulfido tankis oro atžvilgiu:

$$D_{oro} = 34/29 = 1{,}17.$$

3.3. TIRPALŲ KONCENTRACIJOS NUSTATYMAS

Tirpalų procentinė koncentracija išreiškiama 100 gramų tirpalo ištirpintu tirpinio gramų skaičiumi, lygiu procentams. Pavyzdžiui, kai 400 gramų tirpalo yra ištirpę 120 g tirpinio, tirpalas turi:

$$(120/400)\cdot 100 = 30\ \%.$$

3.3.1. PROCENTINIŲ TIRPALŲ GAMYBAI REIKALINGO TIRPINIO IR TIRPIKLIO KIEKIO NUSTATYMAS

1. Kiek gramų natrio chlorido NaCl ir vandens reikia paimti, norint pagaminti 250 g 2,5 % tirpalo?

Sprendimas. Iš proporcijos:

2,5 % tirpalo 100 gramų tirpalo yra 2,5 g NaCl,
250 g – x,
$x = (2{,}5 \cdot 250)/100 = 6{,}25$ g natrio chlorido druskos.

Iš tirpalo masės (250 g) atėmus druskos masę, gaunama tirpalo gamybai reikiama vandens masė: $250 - 6{,}25 = 243{,}75$ g.

3.3.2. TIRPALO PROCENTINĖS KONCENTRACIJOS NUSTATYMAS PAGAL TIRPINIO IR TIRPIKLIO MASES

1. Apskaičiuokite tirpalo, pagaminto iš 80 g natrio chlorido ir 160 g vandens, procentinę koncentraciją.

Sprendimas. Gaminamo tirpalo masė lygi tirpinio ir tirpiklio masių sumai, t. y. $80 + 160 = 240$ g tirpalo. Gauto tirpalo procentinė koncentracija:

$$(80/240)\cdot 100 = 33{,}3\ \%.$$

2. Kiek 25 % koncentracijos tirpalo galima pagaminti iš 500 gramų medžiagos?

Sprendimas. Pagal procentinio tirpalo sąvoką 100 g tirpalo yra 25 g medžiagos. Pagal proporciją :

100 g tirpalo – 25 g medžiagos,
x g – 500 g medžiagos.

Tada $x = (100\cdot 500)/25 = 2000$ g tirpalo.

3.3.3. VANDENS KIEKIO NUSTATYMAS SKIEDŽIANT PROCENTINIUS TIRPALUS

1. Kokia bus tirpalo procentinė koncentracija, kai į 60 g 45 % tirpalo įpilsime 600 g vandens?

Sprendimas. Pradiniame tirpale buvo: 60·(45/100) = 27 g tirpinio. Į pradinį tirpalą įpylus 600 g vandens, praskiesto tirpalo masė sudarė 60 + 600 = 660 g. Praskiesto tirpalo procentinė koncentracija:

660 g tirpalo yra 27 g tirpinio,
100 g – x; x = (27·100)/660 = 4,09 %.

3.3.4. TIRPALŲ MOLINĖS KONCENTRACIJOS NUSTATYMAS

Tirpalų moline koncentracija vadinamas tirpinio molių skaičius, ištirpintas viename litre tirpalo. Kai viename litre tirpalo yra ištirpintas vienas molis (1 M) medžiagos, tirpalas vadinamas moliniu; kai ištirpinta 0,1 molio medžiagos (0,l M), – decimoliniu; kai ištirpinta 0,01 M medžiagos, – centimoliniu ir t. t.

Nustatant tirpalų molingumą, ištirpintos medžiagos kiekis išreiškiamas molių skaičiumi.

Tirpalų molinės koncentracijos nustatymas pagal tirpinio ir vandens mases

1. Apskaičiuokite natrio tiosulfato masę ir vandens masę, reikalingą 0,25 litro decimolinio tirpalo pagaminti.

Sprendimas. Natrio tiosulfato molinė masė 158, t. y. vieno druskos molio masė lygi 158 g, o 0,1 M masė – 15,8 g.

1 litre 0,1 M tirpalo yra 15,8 g druskos,
0,25 – x; x = (15,8·0,25)/1 = 3,95 g.

Tirpalo molinė koncentracija pagal tirpinio kiekį ir tirpalo tūrį

1. Dviejuose tirpalo litruose yra 49 g sulfato rūgšties. Apskaičiuokite to tirpalo molingumą.

Sprendimas. Sulfato rūgšties molekulinė masė lygi 98, o molio masė – 98 g. Viename litre tirpalo yra 49:2 = 24,5 g sulfato rūgšties, arba 0,25 molio. Kai toks medžiagos molių kiekis ištirpsta viename litre tirpalo, jo molinė koncentracija 0,25 M.

Įvairių medžiagų vienodos molinės koncentracijos tirpalai vadinami ekvimoliniais. Vienoduose ekvimolinių tirpalų tūriuose yra vienodas ištirpusios medžiagos molekulių skaičius.

3.3.5. RŪGŠČIŲ IR ŠARMŲ PROCENTINIŲ TIRPALŲ TANKIO NUSTATYMAS

Gaminant procentinius vandeninius tirpalus, susiduriama su tirpalų tankiu. Nurodytų tirpalų procentinės koncentracijos ir medžiagų tankiai pateikiami specialiose žinynų lentelėse. Pavyzdžiui, nurodoma, kad 95,5 % koncentracijos sulfato rūgšties tirpalo tankis (ρ) lygus 1,84. Tokios rūgšties 100 gramų masėje yra 95,5 g H_2SO_4 ir 4,5 g vandens.

Medžiagos tankis atitinka jos vieno mililitro masę, išreikštą gramais. Pavyzdžiui, druskos rūgšties 23,82 % tirpalo tankis lygus 1,12. Vandenilio chlorido kiekis 100 ml tirpalo apskaičiuojamas taip:

100 g rūgšties tirpalo (ρ = 1,12) yra 23,32 g HCl,
112 g – x,
x = (23,32·112)/100 = 26,738 g HCl.

a) Apskaičiuokite vandenilio chlorido kiekį 50 mililitrų 38,16 % koncentracijos tirpalo.

Sprendimas. Iš lentelių randame, kad nurodytos koncentracijos druskos rūgšties tirpalo tankis lygus 1,195 g/cm^3, t. y. tirpalo 1 ml masė lygi 1,195 g, o 50 mililitrų – 59,75 g. Tada 50 mililitrų vandenilio chlorido yra:

100 g 38,16 % tirpalo yra 38,16 g HCl,
59,75 – x,
x = (38,16·59,75)/100 = 22,8 g.

3.4. KITI TIRPALŲ UŽDAVINIAI

1. Koks HCl dujų tūris (st. sąl.) turi ištirpti 135 ml vandens, kad susidarytų 10 % druskos rūgšties tirpalas (ρ = 1,05)?

Sprendimas. 100 gramų 10 % koncentracijos tirpalo yra sudarytas iš 10 g tirpinio ir 90 g vandens. Kai turime 135 g vandens, jame yra :

90 g vandens ir 10 g HCl
135 g – x; x = 10·135/90 = 15 g HCl dujų.

Kokį tūrį standartinėmis sąlygomis užims 15 g HCl dujų?

36,5 g HCl dujų užima 22,4 litro tūrį
15 g – x; x = 22,4·15/36,5 = 9,2 l.

2. Kokį tūrį 10 % druskos rūgšties tirpalo (ρ = 1,05) reikia sunaudoti, norint pagaminti 500 ml 0,5 M tirpalo?

Sprendimas. Nustatome, kiek gramų vandenilio chlorido dujų yra ištirpę 500 ml 0,5 M tirpale:

1000 ml tirpalo yra 0,5·36,5 g HCl dujų,
500 ml – x

$x = 0{,}5 \cdot 36{,}5 \cdot 500/1000 = 9{,}125$ g.

Kiek gramų 10 % tirpalo reikia paimti norint gauti 0,5 M tirpalo?

100 g tirpalo yra 10 g HCl dujų,
x – 9,125 g; $x = 100 \cdot 9{,}125/10 = 91{,}25$ g dujų.

3. Kiek mililitrų 20 % druskos rūgšties tirpalo ($\rho = 1{,}10$) reikia sunaudoti, norint neutralizuoti 150 ml 0,6 M natrio šarmo tirpalo?
Sprendimas. Kiek gramų yra 150 mililitrų 0,6 M natrio šarmo tirpalo?

1000 ml yra 0,6 · 40 g gryno natrio šarmo NaOH,
150 ml – x

$x = 0{,}6 \cdot 40 \cdot 150/1000 = 3{,}6$ g NaOH.

Kiek gramų HCl dujų sąveikauja su 3,6 g NaOH?

40 g NaOH sąveikauja su 36,5 g HCl dujų,
3,6 g – x

$x = 36{,}5 \cdot 3{,}6/40 = 32{,}85$ g HCl.

Koks tūris druskos rūgšties tirpalo neutralizuos šarmo tirpalą?

100 g tirpalo yra 20 g HCl dujų,
x – 32,85 g,

$x = 100 \cdot 32{,}85/20 = 164{,}25$ g tirpalo.

Kokį tūrį užims neutralizacijai skirtas tirpalas?

1 ml masė – 1,1 g,
x – 164,25 g, $x = 1 \cdot 164{,}25/1{,}1 = 149{,}3$ ml.

4. Kokį tūrį 15 % druskos rūgšties tirpalo ($\rho = 1{,}075$) reikia paimti, norint pagaminti 250 ml 0,2 M druskos rūgšties tirpalo ?
Sprendimas. Praskiestame druskos rūgšties tirpale yra vandenilio chlorido dujų:

1000 ml yra 0,2·36,5 g HCl dujų,
250 ml – x,

$x = 0{,}2 \cdot 36{,}5 \cdot 250/1000 = 1{,}825$ g HCl dujų.

Kokia yra 15 % tirpalo, turinčio 1,825 g HCl dujų, masė?

100 g tirpalo yra 15 g HCl dujų,
x – 1,825 g,
x = 100·1,825/15 = 12,17 g tirpalo.

Kokį tūrį užima tas tirpalas?

1 ml masė – 1,075 g tirpalo,
x – 12,17 g,
x = 1·12,17/1,075 = 11,23 ml tirpalo.

5. Kiek mililitrų 3 M sulfato rūgšties tirpalo, reikia paimti, norint pagaminti 150 ml 0,1 M sulfato rūgšties tirpalo?

Sprendimas. Koncentruotų tirpalų masės ir molinės koncentracijos sandauga yra lygi praskiestų tirpalų masės ir koncentracijos sandaugai. Todėl, norint pagaminti 150 ml 3 M tirpalo, reikia paimti:

$3 \cdot x = 0{,}1 \cdot 150$; $x = 0{,}1 \cdot 150/3 = 5$ ml 3 M tirpalo.

6. Kiek mililitrų 0,5 M sulfato rūgšties tirpalo reaguos su 0,3 M 60 ml NaOH tirpalo?

Sprendimas. Gryno šarmo kiekis tirpale:

1000 mililitrų yra 0,3·40 g NaOH,
60 – x,
x = 0,3·40·60/1000 = 0,72 g NaOH.

Kiek gramų sulfato rūgšties reaguos su 0,72 g NaOH ?

80 g NaOH reaguoja su 98 g H_2SO_4,
0,72 g – x,
x = 98·0,72/80 = 0,882 g H_2SO_4 rūgšties.

Kokiame 0,5 M koncentracijos sulfato rūgšties tirpalo tūryje yra 0,882 g H_2SO_4?

1000 ml yra 0,5·98 g H_2SO_4,
x – 0,882 g
x = 1000·0,882/0,5·98 = 18 ml 0,5 M tirpalo.

3.5. BENDRIEJI UŽDAVINIAI

1. 0,18 g vieno metalo iš kito metalo druskos tirpalo išstūmė 0,56 g kito metalo. Antrojo metalo toks pats kiekis iš rūgšties išstūmė 200 ml (0 °C ir 1,12 atm) vandenilio dujų. Apskaičiuokite pirmojo metalo ekvivalentą.

Sprendimas. Perskaičiavus pagal Boilio ir Marioto dėsnį vandenilio dujas standartinėmis sąlygomis, nustatyta, kad jos užima 224 ml tūrį. Pirmojo ir antrojo metalų masės kiekiai proporcingi jų ekvivalentams. Todėl pirmojo metalo ekvivalentą E apskaičiuojame iš proporcijos: 0,18 : E = 224 : 11200. Čia 11200 yra vandenilio molekvivalento tūris standartinėmis sąlygomis. Tada E = 9.

◢ 2. Vandenilio atmosferoje kaitinant po vieną gramą to paties metalo oksido, gauta 0,126 g ir 0,226 g vandens. Apskaičiuokite metalo oksidų molekvivalentines mases.

Sprendimas. Apskaičiuojamos deguonies masės vandenyje: 0,112 ir 0,201 g. Pagal ekvivalentinių santykių dėsnį apskaičiuojami metalo ekvivalentai E_1 ir E_2 sudarytuose oksiduose:

$$0{,}888 : 0{,}112 = E_1 : 8 \quad \text{ir} \quad 0{,}799 : 0{,}201 = E_2 : 8.$$

Tada $E_1 = 63{,}43$, o $E_2 = 31{,}80$.
Čia 1,0 – 0,112 = 0,888 g ir 1,0 – 0,201 = 0,799 g yra metalo masės.

◢ 3. Dehidratuojamo kristalohidrato $Na_2SO_4 \cdot xH_2O$ masė sumažėjo 47 %. Apskaičiuokite jo cheminę formulę.

Sprendimas. Dehidratuojant molį kristalohidrato $Na_2SO_4 \cdot xH_2O$, išsiskiria xH_2O molių. Kristalohidrato molekulinė masė yra (142 + 18x). Sudarome proporciją:

(142 + 18x) g kristalohidrato turi 18x vandens,
100 g – 47; x = 7.

Todėl formulė yra $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

◢ 4. Kaitinant 2,42 g vario(II) nitrato kristalohidrato, jo masė sumažėjo 1,62 gramo. Apskaičiuokite druskos cheminę formulę.

Sprendimas. Kaitinant vario(II) nitrato kristalohidratą, vyksta reakcija:

$$Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O \rightarrow xH_2O + CuO + 2NO_2 + ½\ O_2.$$

Likutį sudarys CuO, o kitos medžiagos pasišalina dujų ir garų pavidalu. Likutis turi 2,42 – 1,62 = 0,8 g masę, kas sudaro 0,01 CuO molio. Kaitinant vieną molį vario(II) nitrato kristalohidrato, susidaro vienas molis CuO, o jei susidarė 0,01 molio CuO, tai buvo kaitinama ir 0,01 molio kristalohidrato. Jeigu kristalohidrato buvo 2,42 g, tai jo molekulinė masė turėjo būti 242. Bevandenio $Cu(NO_3)_2$ molekulinė masė lygi 188. Vandens masė molyje kristalohidrato sudarė 242 – 188 = 54, kas atitinka 3 vandens molius. Kristalohidrato formulė yra $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

5. Kiek molių aliuminio sulfato ir cinko sulfato buvo paveikta tirpale ekvivalentiniu šarmo kiekiu, jei cinko hidroksidas sudarė 20 % nuosėdų?

Sprendimas. Paveikus aliuminio ir cinko sulfatus šarmu, vyko pokyčiai: $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al(OH)_3$ ir $ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2$. Aliuminio sulfato molis sudaro du molius $Al(OH)_3$, arba 156 g, nuosėdų. Cinko sulfato molis sudaro vieną molį $Zn(OH)_2$, arba 99 g nuosėdų. Kadangi nuosėdos sudaro bendrą masę, tai:

$$\begin{array}{lll} & (156\ x + 99)\ \text{g yra} & 100\ \%, \\ Zn(OH)_2\ \text{sudaro} & 99\ \text{g} \quad - & 20\ \%, \end{array}$$

$$x = 2{,}54\ \text{molio}\ Al_2(SO_4)_3.$$

6. Kuo paaiškinti molekulių N_2, O_2, CO ir CO_2 patvarumą ir molekulių P_2, S_2, SiO_2 polimerizaciją?

Sprendimas. Pirmoje molekulių grupėje tarp atomų yra kartotiniai ryšiai. Sieros, fosforo ir silicio dideli atomų spinduliai neleidžia sudaryti patvarių π-tipo cheminių ryšių. Todėl P≡P, S=S, Si=O, O=Si=O ryšiai yra nepatvarūs ir turi polinkį polimerizuotis. Kondensuodamiesi siera ir fosforas sudaro - P – P – ir –S – S - cheminius ryšius, o silicis – grandines, juostas ir trimatę erdvinę struktūrą.

7. Parašykite junginių koordinacines formules: $PtCl_4 \cdot KCl \cdot NH_3$; $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$; $CuSO_4 \cdot 4NH_3$; $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$; $HgJ_2 \cdot 2KJ$; $CrCl_3 \cdot 5H_2O$.

Sprendimas. $K[PtNH_3Cl_5]$; $2K[Al(SO_4)_2]$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $K_2[HgJ_4]$; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$.

8. Kompleksadarys su ligandais sudaro tetraedrines (po sp^3- ir sd^3-hibridizacijos), bipiramidinę (po sp^3d-hibridizacijos), oktaedrines (po sp^3d^2-hibridizacijos), kubinę (po sp^3d^4-hibridizacijos) struktūras. Nurodykite šių kompleksų struktūrą: a) $[BF_4]^-$; b) $[Zn(OH)_4]^{2-}$; c) $[Al(OH)_4]^-$; d) $[AlF_6]^{3-}$; e) $[Co(CN)_6]^{3-}$; f) $[PtF_6]^{2-}$; g) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; i) $[PbF_8]^{4-}$.

Sprendimas. a, b, c sudaro tetraedrus; d, e, f – oktaedrus; g – plokščiąjį kvadratą; i – kubą.

9. Ar galima vandenilinių ryšių susidarymą tarp molekulių paaiškinti stipria polinių molekulių orientacine sąveika?

Sprendimas. Negalima. Skirtingai nuo orientacinės sąveikos, vandeniliniai ryšiai nėra universalūs, adityvūs ir kryptingi. Susidarant vandeniliniams ryšiams, be elektrostatinės sąveikos, pasireiškia ir koordinacinė sąveika tarp vandenilio ir fluoro, deguonies ir azoto atomų.

10. Kaip galima paaiškinti halogenų eilės molekulių lydymosi temperatūros kitimo dėsningumą ir antrojo periodo elementų lydymosi temperatūros kitimą ?

Sprendimas. Kieti halogenai sudaro molekulinio tipo kristalų gardeles. Jų lydymosi temperatūros skirtumą lemia vandervalsinės sąveikos energijos. Antrojo periodo elementai sudaro skirtingo tipo kristalų gardeles (metalines – litis ir berilis, atomines – boras ir anglis, molekulines – azotas, deguonis, fluoras ir neonas). Molekulinių gardelių medžiagos lydosi žemoje temperatūroje. Aukščiausią lydymosi temperatūrą turi atomines gardeles sudarančios medžiagos.

11. Kuo paaiškinti tai, kad vandens lydymosi temperatūra (0 °C) yra aukštesnė negu vandenilio fluorido (–83 °C), nors vandens ir vandenilio fluorido molekulių dipolio momentai atitinkamai lygūs 1,84 D ir 1,91 D?

Sprendimas. Vandens molekulės tarp savęs sudaro keturis vandenilinius ryšius ir beveik taisyklingą (panašią į kvarco) trimatę struktūrą, todėl šiems ryšiams nutraukti reikia aukštesnės temperatūros.

12. Paaiškinkite VA – VIIA grupių elementų vandenilių vandenilinio ryšio įtaką jų virimo temperatūroms.

Sprendimas. Amoniakas, vanduo ir vandenilio fluoridas turi anomaliai aukštą virimo temperatūrą, kuri susijusi su molekulių asociacija, susidarant tarp molekulių vandeniliniams ryšiams. Virimo temperatūros ir išgaravimo šilumos padidėjimas, pereinant nuo PH_3 prie SbH_3, nuo H_2S prie H_2Te ir nuo HCl prie HJ, susijęs su orientacinės sąveikos tarp molekulių sustiprėjimu.

13. Reakcija vyksta pagal lygtį: $2NO_{(d)} + Cl_{2(d)} \rightarrow 2NOCl_{(d)}$. Pradinės reagentų koncentracijos [NO] = 0,4 mol/l ir $[Cl_2]$ = 0,3 mol/l. Kiek kartų pakis cheminės reakcijos greitis, kai sureaguos pusė NO?

Sprendimas. Reakcijos greitis pradiniu momentu $V_1 = k[NO]^2[Cl_2] = k \cdot 0{,}4^2 \cdot 0{,}3$; Sureagavus pusei NO, jo koncentracija bus 0,2 mol/l. Sureagavus dviem moliams NO, sureaguoja 1 molis Cl_2, o sureagavus 0,2 molio NO, turi sureaguoti 0,1 molio Cl_2. Taigi, sureagavus pusei NO, chloro koncentracija bus 0,3 – 0,1 = 0,2 mol/l. Tuo momentu reakcijos greitis bus $V_2 = k \cdot [NO]^2[Cl_2] = k \cdot 0{,}2^2 \cdot 0{,}2$. Vadinasi, reakcijos greitis pakis $k \cdot 0{,}4^2 \cdot 0{,}3 / k \cdot 0{,}2^2 \cdot 0{,}2 = 6$ kartus (sumažės).

14. Reakcijos $H_{2(d)} + I_{2(d)} \rightarrow 2HI_{(d)}$ pradinių medžiagų koncentracijos buvo tokios: $[H_2]$ = 0,04 mol/l ir $[I_2]$ = 0,05 mol/l. Esant 508 °C temperatūrai, reakcijos greičio konstanta lygi 0,16. Apskaičiuokite reakcijos greitį pradiniu momentu ir sureagavus pusei vandenilio.

Sprendimas. Pradinis reakcijos greitis lygus $v_1 = 0{,}16 \cdot 0{,}04 \cdot 0{,}05 = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$. Sureagavus pusei vandenilio, reaguojančiame mišinyje buvo $[H_2] = 0{,}02$ mol/l ir $[I_2] = 0{,}025$ mol/l. Tada reakcijos greitis bus $v_2 = 0{,}16 \cdot 0{,}02 \cdot 0{,}0025 = 8 \cdot 10^{-5}$, t. y. sumažėjo 41 kartą.

15. Parašykite reakcijų pusiausvyros konstantų išraiškas:

a) $CaO_{(k)} + CO_{2(d)} \rightleftarrows CaCO_{3(k)}$;

b) $Fe_3O_{4(k)} + 4H_{2(d)} \rightleftarrows 3Fe_{(k)} + 4H_2O_{(d)}$;

c) $N_{2(d)} + 3H_{2(d)} \rightleftarrows 2NH_{3(d)}$.

Sprendimas. a) $K = \frac{1}{[CO_2]}$; b) $K = \frac{[H_2O]^4}{[H_2]^4}$; c) $K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$. Kietos fazės medžiagų koncentracijos į pusiausvyros konstantos išraišką neįeina.

16. Apskaičiuokite reakcijos $2SO_{2(d)} + O_{2(d)} \rightleftarrows 2SO_{3(d)}$ pusiausvyros konstantą esant pusiausvyrai $[SO_3] = 0{,}04$ mol/l, kai pradinių medžiagų buvo $[SO_2] = 1$ mol/l ir $[O_2] = 0{,}8$ mol/l.

Sprendimas. Esant pusiausvyrai, tokia SO_3 dujų koncentracija $[SO_3] = 0{,}04$ mol/l galėjo susidaryti sureagavus 0,04 mol/l SO_2 ir 0,02 mol/l O_2. Todėl SO_2 ir O_2 pusiausvirosios koncentracijos yra tokios:

$[SO_2]_{pus} = 1{,}0 - 0{,}04 = 0{,}96$ mol/l ir $[O_2]_{pus} = 0{,}8 - 0{,}02 = 0{,}78$ mol/l.

Tuomet pusiausvyros konstanta $K = \frac{[0{,}04]^2}{[0{,}96]\,[0{,}78]} = 2{,}13 \cdot 10^{-3}$.

17. Reakcijos $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ pusiausvyros konstanta, esant 807 °C temperatūrai, lygi vienetui. Apskaičiuokite pusiausviro mišinio procentinę (molių) sudėtį, kai reakcijos pradžioje buvo du moliai CO ir trys moliai H_2O garų.

Sprendimas. Tarsim, kad, esant pusiausvyrai, susidarė x mol/l CO_2 ir x mol/l H_2 dujų; taip pat liko (2–x) CO ir (3–x) mol/l H_2O garų. Tada $K = \frac{x^2}{(2\text{-}x)\,(3\text{-}x)} = 1$ ir x = 1,2, kas sudaro 24 % molinius CO_2, 24 % H_2, 16 % molinius CO ir 36 % molinius H_2O.

18. Remiantis medžiagų susidarymo standartinėmis entalpėmis:

	MgO	ZnO	HgO	GeO_2	SnO_2	PbO_2
Susid. ΔH^0, kJ/mol	–601,6	–348,3	–90,8	–540	–580	–276,7

palyginkite tų oksidų terminį patvarumą.

Sprendimas. Didėjant oksidų susidarymo entalpėms, didėja jų terminis patvarumas.

19. Apskaičiuokite kristalinio Fe_2O_3 susidarymo entalpę, remdamiesi reakcijų entalpės pokyčiais:

$$Fe_2O_{3(k)} + 3CO_{(d)} \rightarrow 2Fe_{(k)} + 3CO_{2(d)} \quad \Delta H^0 = -28{,}2 \text{ kJ/mol},$$

jei CO susidarymo entalpė lygi $\Delta H^0 = -110{,}6$ kJ/mol ir CO_2 $\Delta H^0 = -394$ kJ/mol.

Sprendimas. Pagal priklausomybę $\sum \Delta H^0_{prod} - \sum \Delta H^0_{reag.\ medž} = \Delta H^0$ reakcijos, apskaičiuojama geležies(III) oksido susidarymo $\Delta H^0 = -821{,}8$ kJ/mol.

20. Pagal reakcijoje dalyvaujančių medžiagų susidarymo entalpes apskaičiuokite $4NH_{3(d)} + 5O_{2(d)} \rightarrow 4NO_{(d)} + 6H_2O_{(d)}$ reakcijos entalpės pokytį.

Sprendimas. Iš lentelių randame, kad $NH_{3(d)}$, $H_2O_{(d)}$ ir $NO_{(d)}$ susidarymo standartinės entalpės yra atitinkamai –46,0; –242 ir 90,4 kJ/mol. Deguonies susidarymo entalpė lygi nuliui. Iš Heso dėsnio žinome, kad reakcijos entalpės pokytis yra lygus reakcijos produktų ir reaguojančių medžiagų susidarymo entalpių skirtumui. Todėl reakcijos entalpės pokytis $\Delta H^0 = -906$ kJ/mol.

21. Apskaičiuokite reakcijų

$$H_2S_{(d)} + Cl_{2(d)} \rightarrow 2HCl_{(d)} + S_{(k)}, \qquad H_2S_{(d)} + I_{2(d)} \rightarrow 2HI_{(d)} + S_{(k)}$$

Gibso energijas, jei dujinių H_2S, HCl ir HI susidarymo Gibso energijos atitinkamai lygios –33,0, –95,3 ir 1,29 kJ/mol.

Sprendimas. Pirmosios reakcijos Gibso energija

$$\Delta G^0 = -95{,}3 \cdot 2 - (-33{,}0) = -157{,}6 \text{ kJ/mol},$$

antrosios

$$\Delta G^0 = 1{,}29 \cdot 2 - (-33{,}0) = 35{,}6 \text{ kJ/mol}.$$

22. Apskaičiuokite 10 % sulfato rūgšties tirpalo ($\rho = 1{,}07$) molingumą.

Sprendimas. Apskaičiuojamas grynos sulfato rūgšties kiekis litre tirpalo:

100 g tirpalo yra 10 g grynos sulfato rūgšties,
1000·1,07 g tirpalo – x g,

Taigi, x = 107 g, kas atitinka 1,09 molio, o tirpalo molingumas sudaro 1,09 M.

23. Kiek gramų vandens reikia įpilti į 200 g 10 % tirpalo, kad gautume 6 % tirpalą?

Sprendimas. 200 g 10 % tirpalo yra 20 g medžiagos. Praskiestame tirpale taip pat yra 20 g medžiagos. Iš 20 g medžiagos galima pagaminti 6 % tirpalo:

100 g tirpalo yra 6 g medžiagos,
x g – 20 g, x = 333,3 g tirpalo.

Tada reikia pridėti 333,3 – 200 = 133,3 g vandens.

24. Apskaičiuokite 0,1 M acto rūgšties tirpalo vandenilio jonų koncentraciją, jei jos disociacijos laipsnis yra 3 %.

Sprendimas. Acto rūgštis disocijuoja: $CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$. Disocijuojant acto rūgščiai 3 %, vandenilio jonų koncentracija sudarys $[H^+] = 0{,}1 \cdot 0{,}03 = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

25. Kokią įtaką skysto vandens molekulių disociacijai $H_2O \rightarrow H^+ + HO^-$ $\Delta H^0 = 55{,}7$ kJ/mol turi: a) temperatūros didinimas; b) vandenilio ir hidroksido jonų didinimas?

Sprendimas. a atveju disociacija didėja, o b atveju mažėja vandens priešingo krūvio jono koncentracija.

26. Apskaičiuokite sulfato rūgšties molinę koncentraciją, jei jos tirpalo pH = 2,2.

Sprendimas. Iš priklausomybės $pH = -\lg[H^+]$ randame vandenilio jonų koncentraciją: $[H^+] = 6{,}31 \cdot 10^{-3}$. Kadangi sulfato rūgštis yra divandenilė, tai rūgšties molinė koncentracija yra du kartus mažesnė.

27. Bario sulfato tirpumas $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Apskaičiuokite druskos tirpumo sandaugą.

Sprendimas. Ištirpęs bario sulfato druskos kiekis suskyla į jonus: $BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$. Tirpale $[Ba^{2+}] = [SO_4]^{2-} = [BaSO_4]$, t. y. $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Tada druskos tirpumo sandauga $TS = [Ba^{2+}][SO_4]^{2-} = 1{,}05 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-5} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$.

28. Tretinio kalcio fosfato tirpumo sandauga $1 \cdot 10^{-25}$. Apskaičiuokite, kokiame vandens tūryje ištirptų 1 gramas druskos.

Sprendimas. Tirpstant kalcio fosfatui, ištirpęs druskos kiekis pereina į tirpalą jonų pavidalu: kietas $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$. Ištirpusios kietos kalcio fosfato druskos kiekį (mol/l) pažymėsime x. Sočiajame tirpale kalcio jonų koncentracija sudarys 3x mol/l, o fosfato jonų koncentracija sudarys 2x mol/l. Druskos tirpumo sandauga $TS = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 1 \cdot 10^{-25}$. Tada $x = 3{,}92 \cdot 10^{-6}$ mol/l, o kalcio fosfato tirpumas bus $310{,}24 \times 3{,}92 \times 10^{-6} = 1{,}22 \times 10^{-3}$ g/l (310,24 = 1 molis $Ca_3(PO_4)_2$). Remdamiesi tuo dydžiu, apskaičiuojame, kad vienas gramas kalcio fosfato druskos ištirps 826 litruose vandens.

29. Ar iškris nuosėdos, jei į 100 ml 0,02 M kalio sulfato tirpalo įpilsime 100 ml 0,005 M kalcio chlorido tirpalo?

Sprendimas. Nuosėdas gali sudaryti kalcio sulfatas. Pradiniuose tirpaluose buvo: $[Ca^{2+}] = 0{,}005$ mol/l ir $[SO_4]^{2+} = 0{,}01$ mol/l. Tirpalus sumaišius, jonų koncentracija sumažėja du kartus ir sudaro $[Ca^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ir $[SO_4]^{2-} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Kalcio sulfato tirpumo sandauga $TS = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$. Nagrinėjamu atveju tirpalų mišinyje $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$, t. y. mažiau negu tirpumo sandaugą ir kalcio sulfatas nuosėdų nesudarys.

30. Kuo paaiškinti, kad druskos rūgštyje FeS tirpsta, o CuS netirpsta, tačiau abu sulfidai tirpsta nitrato rūgštyje?

Sprendimas. Ištirpusi metalų sulfidų dalis tirpale tampa jonais. Pridėjus druskos rūgšties, sulfidų jonai sudaro mažai disocijuotos H_2S molekules. Jos gali susidaryti tuo atveju, kai metalo sulfido tirpale sulfido jonų koncentracija yra didesnė negu H_2S rūgšties tirpale. Vandenilio sulfido disociacijos konstantos: $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$ $K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$; tokiame tirpale $[H^+] = [HS^-] = 9{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Iš vandenilio sulfido antrosios disociacijos konstantos $HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$ $K_2 = 10^{-14}$ turime, kad $[HS^-] = [H^+] = [S^{2-}] = 10^{-14}$.

Iš FeS ir CuS tirpumo sandaugų (atitinkamai lygių $5 \cdot 10^{-18}$ ir $3{,}2 \cdot 10^{-39}$) apskaičiuojame sulfido jonų koncentracijas: $2{,}23 \cdot 10^{-9}$ mol/l ir $1{,}8 \cdot 10^{-19}$ mol/l. Sočiajame H_2S tirpale sulfido jonai gali būti sujungiami į H_2S molekules. Sočiajame CuS tirpale sulfido jonų koncentracija yra gerokai mažesnė ir H_2S molekulė negali susidaryti. Koncentruotos nitrato rūgšties priedas abiejuose sulfiduose juos oksiduoja.

31. Apskaičiuokite natrio acetato 0,1 M tirpalo pH ir druskos hidrolizės laipsnį.

Sprendimas. Druskos hidrolizės $CH_3COO^- + HOH \leftrightarrow CH_3COOH + HO^-$ konstanta $K_h = \frac{10^{-14}}{K_{CH_3COOH}=1,8\cdot10^{-5}} = 5,55\cdot10^{-10}$. Druskos hidrolizės laipsnis (h) apskaičiuojamas iš priklausomybės $K_h = C\cdot h^2$ arba $5,55\cdot10^{-10} = 0,1\cdot h^2$. Tada $h = 7,45\cdot10^{-5}$, arba 0,007 %. Tokio tirpalo $[HO^-] = C\cdot h = 0,1\cdot7,45\cdot10^{-5} = 7,45\cdot10^{-6}$ mol/l ir $[H^+] = \frac{10^{-14}}{7,45\cdot10^{-6}} = 1,34\cdot10^{-9}$, $pH = -\lg[H^+] = 8,87$.

32. Parašykite kompleksinių junginių $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$ disociacijos lygtis.

Sprendimas. Katijoninio ir anijoninio tipo kompleksinės druskos yra joninės medžiagos ir vandeniniuose tirpaluose pirmąja stadija disocijuoja kaip paprastos joninės druskos:

$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$,

$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]Cl_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2]^{2+} + 2Cl^-$.

33. Apskaičiuokite kadmio jono Cd^{2+} koncentraciją 0,1 M $[Cd(NH_3)_4]SO_4$ tirpale.

Sprendimas. Disocijuoto komplekso $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ dalies koncentraciją (mol/l) pažymėsime x. Disocijuodamas kompleksas sudaro x mol/l kadmio katijonų ir 4x mol/l amoniako koncentracijas. Nedisocijuoto komplekso koncentracija tirpale sudaro (0,1–x) mol/l. Paties komplekso nepatvarumo konstanta yra jo disociacijos konstanta $K = 1,4\cdot10^{-19}$. Tada $1,4\cdot10^{-19} = \frac{x\cdot(4x)^4}{(0,1-x)}$. Vardiklyje x vertę laikysime lygia 0,1 ir apskaičiuosime $x = 3,5\cdot10^{-5}$. Tada $[Cd^{2+}] = 3,5\cdot10^{-5}$ mol/l.

34. Parašykite Danielio galvaninio elemento $Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu$ reakcijų jonines lygtis.

Sprendimas. $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$, t. y. cinkas oksiduojasi, o vario jonai – redukuojasi.

35. Apskaičiuokite vandenilio elektrodo potencialą vandenyje ir 0,05 M sulfato rūgštyje bei 0,05 M kalio hidroksido tirpaluose.

Sprendimas. Potencialai apskaičiuojami pasinaudojant Nernsto lygtimi:

$E = E^0 + \frac{0,059}{nlgC}$. Apskaičiavę vandenilio jonų koncentraciją vandenyje 10^{-7}, sulfato rūgštyje 10^{-1} ir kalio šarmo tirpale 10^{-13}, gauname, kad vandenilio potencialai atitinkamai lygūs –0,41, –0,059 ir –0,749 V.

36. Apskaičiuokite galvaniniame elemente vykstančios reakcijos $Fe/Fe^{2+}//Cu^{2+}/Cu$ Gibso energiją standartinėmis sąlygomis.

Sprendimas. Pradžioje apskaičiuojamas ΔE dydis:

$$\Delta E = E^0_{Cu/Cu^{2+}} + (-E^0_{Fe/Fe^{3+}}) = 0,34 + (-0,44) = 0,78 \text{ V}.$$

Skaičiuojant Gibso energiją, naudojamasi priklausomybe

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E = -2 \cdot 96500 \cdot 0,78 = -15,054 \text{ kJ}.$$

37. Kokie reakcijos produktai susidaro rūgštinėje terpėje sąveikaujant 1 M koncentracijos tirpale Mn^{2+} jonams su elementiniu chloru?

Sprendimas. Tokios sąveikos metu gali vykti reakcijos:

a) $2Mn^{2+} + Cl_2 + 3H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + 2Cl^- + 6H^+$;

b) $Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+$;

c) $2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+$.

Pirmojoje (a) reakcijoje: $Mn^{2+} + 3H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + 6H^+$ $E^0 = 1,44$ V;
antrojoje (b) reakcijoje: $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+$; $E^0 = 1,228$ V;
o trečioje (c) reakcijoje: $Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+$; $E^0 = 1,507$ V;
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$; $E^0 = 1,395$ V.

Vertinant reakcijų standartinius potencialus, galima teigti, kad chloras Mn^{2+} katijonus gali oksiduoti iki MnO_2.

38. Apskaičiuokite, ar gali rūgščiajame tirpale dichromato jonai oksiduoti jodido jonus iki laisvo jodo?

Sprendimas. Sąveikos metu galimi jonų pokyčiai:

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$; $E^0 = 1,333$ V, o

$2J^- - 2e \rightarrow J_2$; $E^0 = 0,536$ V.

Iš pateiktų standartinių redokso potencialų verčių matome, kad dichromato jonai rūgščiajame tirpale yra žymiai stipresni oksidatoriai, nei jodas. Todėl jodido jonai oksidinami iki laisvo jodo.

Sąveikaujant kartu abiem jonams:

$Cr_2O_7^{2-} + 6J^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3J_2 + 7H_2O; \quad \Delta E^0 = 0{,}797$ V.

3.6. ELEMENTŲ CHEMIJOS UŽDAVINIAI

3.6.1. VANDENILIS

1. Kokių jonų pavidalo junginiuose būna vandenilis?

Sprendimas. Šarminių ir šarminių žemių metalų hidriduose vandenilis būna neigiamo H^- jono pavidalo. Pavyzdžiui, Na^+H^-. Laikoma, kad kitų elementų hidriduose vandenilis būna teigiamo H^+ jono pavidalo. Tokiuose hidriduose vandenilis su elementais būna sujungtas kovalentiniu ryšiu. Esant vienodiems elemento ir vandenilio neigiamiesiems elektringumams, pavyzdžiui, PH_3, AsH_3 ir kt., vandenilio atomai laikomi neigiamais. Vandeniniuose tirpaluose vandenilio jonas būna hidratuotas $[H_3O]^+$.

2. Ar gali vandenilio molekulė, atomas arba jonas būti kompleksų donoru arba akceptoriumi, komplekso ligandu arba kompleksadariu?

Sprendimas. Kompleksų donoru gali būti neigiami vandenilio jonai H^-, turintys nepadalytą elektronų porą, pavyzdžiui, $[BH_4]^-$, $[AlH_4]^-$ ir t. t. Akceptoriaus vaidmenį gali vaidinti labai protonizuoti vandenilio atomai.

3. Kokios reakcijos vyksta, vandenyje tirpstant metalų ir nemetalų vandenilių junginiams?

Sprendimas. Tirpstant labai aktyvių (šarminių ir šarminių žemių metalų) hidridams vandenyje, jų hidrolizės metu susidaro molekulinis vandenilis. B_2H_6, SiH_4 ir kt. nemetalų hidridai hidrolizuodamiesi taip pat sudaro molekulinį vandenilį:

$$NaH + HOH \rightarrow NaOH + H_2, \qquad SiH_4 + 4HOH \rightarrow Si(OH)_4 + 4H_2.$$

Pirmuoju atveju vyksta hidrido jono oksidacija, o antruoju – redukcija. Iš vandeninių tirpalų amoniakas NH_3 sujungia vandenilio jonus:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow [NH_4]^+.$$

4. Kuris iš elementų – vandenilis ar cinkas greičiau nuspalvins $KMnO_4$ vandeninį tirpalą:

$$2KMnO_4 + 5H_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

$$2KMnO_4 + 5Zn + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5ZnSO_4.$$

Sprendimas. Redukuojant kalio permanganatą cinku, pradžioje susidaro atominis vandenilis, kuris intensyviau redukuoja kalio permanganatą. Cinko standartinis elektrodo potencialas yra neigiamesnis ir redokso reakcijos pusiausvyra labiau persistūmusi į dešinę.

3.6.2. HALOGENŲ GRUPĖ

1. Įvertinkite halogenų grupės elementų atomų spindulio, jonizacijos potencialo, giminingumo elektronui, neigiamojo elektringumo ir sudarytose molekulėse X_2 cheminio ryšio ir pačių molekulių terminio patvarumo kitimą.

Sprendimas. Eilėje $F_2 \rightarrow Cl_2$ molekulių patvarumas dėl chloro *p* elektronų buvimo ir papildomų π ryšių susidarymo, didėja, o eilėje $Cl_2 \rightarrow J_2$ dėl atomų spindulio ir cheminio ryšio ilgio didėjimo ir ryšio energijos mažėjimo, palaipsniui mažėja.

2. Kokiuose jodo junginiuose JNO_3, $J(NO_3)_2$, JPO_4 ir JF_3 jodą galima laikyti katijonu?

Sprendimas. JNO_3, $J(NO_3)_2$, JPO_4.

3. Ar visiems halogenams ir visose temperatūrose galimos tokios reakcijos:

$$X_2 + HOH \rightarrow HX + HXO, \qquad X_2 + 2KOH \rightarrow KX + KOX + H_2O.$$

Sprendimas. Dalyvaujant fluorui, reakcija vyksta taip:

$$F_2 + HOH \rightarrow 2HF + O,$$

(gali susidaryti O_3, H_2O_2 ir F_2O). Karštuose šarmų tirpaluose (esant 70÷80 °C) Cl_2, Br_2 ir J_2 disproporcionuoja, iki susidaro XO_3^{-1} ir X^{-1}:

$$3X_2 + 6KOH \rightarrow 5KX + KXO_3 + 3H_2O.$$

4. Kokios cheminės reakcijos vyks, jei pro natrio bromido vandeninį tirpalą leisime fluoro dujas?

Sprendimas. Tuo pat metu galimos tokios sąveikos:

$$2NaBr + F_2 \rightarrow 2NaF + Br_2, \; F_2 + HOH \rightarrow 2HF + O \text{ (gali } O_3, H_2O_2 + F_2O),$$

$$Br_2 + 5F_2 + 6H_2O \rightarrow 10HF + 2HBrO_3.$$

5. Užbaikite pateiktas reakcijas:

a) $Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$; b) $Cl_2 + KOH \rightarrow$; c) $Cl_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$;

d) $Cl_2 + J_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$; e) $J_2 + Br_2 + HOH \rightarrow$; f) $Cl_2 + KJ + KOH \rightarrow$;

g) $J_2 + H_2O_2 \rightarrow$; h) $Cl_2 + KJ + KOH \rightarrow$;

h) $Cl_2 + FeCl_3 + NaOH \rightarrow Na_2FeO_4 + \ldots$;

i) $Br_2 + KCrO_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + \ldots$;

j) $J_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + \ldots$

Sprendimas.

a) $2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$;

b) $3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$;

c) $5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O \rightarrow 10HCl + 2HBrO_3$;

d) $5Cl_2 + J_2 + 6Ba(OH)_2 \rightarrow 5BaCl_2 + Ba(JO_3)_2 + 6H_2O$;

e) $J_2 + 5Br_2 + 6H_2O \rightarrow 2HJO_3 + 10HBr$;

f) $3Cl_2 + KJ + 6KOH \rightarrow 6KCl + KJO_3 + 3H_2O$;

g) $J_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HJO_3 + 4H_2O$;

h) $3Cl_2 + 2FeCl_3 + 16NaOH \rightarrow 2Na_2FeO_4 + 12NaCl + 8H_2O$;

i) $3Br_2 + 2KCrO_2 + 8KOH \rightarrow 6KBr + 2K_2CrO_4 + 4H_2O$;

j) $J_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2HJ + H_2SO_4$.

6. Kokių dalelių gali būti vandenilio fluoride tirpinant sulfato, perchlorato ir nitrato rūgštis?

Sprendimas. Skystame vandenilio fluoride gali vykti tokie procesai:

$HF + 2HF \rightarrow H_2F^+ + HF_2^-$, $\quad 2HF + H_2SO_4 \rightarrow H_3SO_4^+ + HF_2^-$

$2HF + HClO_4 \rightarrow H_2ClO_4^+ + HF_2^-$, $\quad 2HF + HNO_3 \rightarrow H_2NO_3^+ + HF_2^-$.

7. Palyginkite molekulių ir jonų struktūras: BeF_2 ir $[BeF_4]^{2-}$; $AlCl_3$ ir $[AlCl_4]^-$; PF_5 ir $[PF_6]^-$.

Sprendimas. Junginių struktūrą lemia centrinio atomo arba kompleksadario valentinių elektronų orbitalių hibridizacija. Susidarant berilio fluoridams, vyko berilio atomo elektronų orbitalių *sp*- ir sp^3- hibridizacija; susidarant aliuminio chloridams – sp^2- ir sp^3- hibridizacija; fosforo fluoridams – sp^3- ir sp^3d^2- hibridizacija. Dėl to susidarė linijinė BeF_2, trikampė $AlCl_3$, kvadratinė PF_5 molekulės, tetraedriniai $[BeF_4]^-$ ir $[AlCl_4]^-$ bei oktaedrinis $[PF_6]^-$ jonai.

8. Nustatykite ryšį tarp junginio virimo temperatūros ir jo kristalo gardelės energijos.

	NaCl	KCl	RbCl
Vir. t-ra, °C	1440	1420	1380
Gardelės energija, E kJ/mol	762	687	653

Sprendimas. Kristalų gardelės energija turi tiesioginį ryšį su medžiagų virimo temperatūra.

9. Kokių halogenidų jonus gali oksiduoti oro deguonis?

$$4X^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2X_2 + 4HO^-.$$

Sprendimas. Halogenų fluoro, chloro, bromo ir jodo $X_2 + 2e \rightarrow 2X^-$ standartiniai redokso potencialai atitinkamai lygūs 2,87, 1,36, 1,07 ir 0,54 V, o deguonies $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4HO^-$, E = 0,4 V. Todėl standartinėmis sąlygomis redokso reakcijos nevyks.

10. Ar rūgštinėje terpėje kalio dichromatas gali oksiduoti chlorido, bromido ir jodido jonus, jei

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O, \qquad E^0 = 1{,}36 \text{ V?}$$

Sprendimas. Dichromato jonas rūgštinėje terpėje gali oksiduoti bromido ir jodido jonus.

11. Užbaikite reakcijų lygtis:

a) $J^- + MnO_4^- + H_2O \rightarrow MnO_2 + \ldots$;

b) b) $Br^- + CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + \ldots$;

c) $J^- + BiO_3^- + H^+ \rightarrow Bi^{3+} + \ldots$.

Sprendimas.

a) $6J^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow 3J_2 + 2MnO_2 + 8HO^-$;

b) $6Br^- + 2CrO_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Br_2 + 8H_2O$;

c) $2J^- + BiO_3^- + 6H^+ \rightarrow J_2 + Bi^{3+} + 3H_2O$.

12. Paaiškinkite kokie Cl_2O ir OF_2 molekulių atomų krūviai.

Sprendimas. Abiejų medžiagų molekulėse centrinis atomas yra deguonis. Molekulėje OF_2 deguonis turi teigiamą (+2), o molekulėje Cl_2O – neigiamą (–2) krūvį.

13. Užbaikite reakcijų lygtis:

a) $HgO + Cl_2 \rightarrow Hg_2OCl_2 + ...$; b) $KClO_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + K_2CO_3 + ...$;

c) $HClO_4 + P_2O_5 \rightarrow ...$; d) $ClO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow ...$; e) $HJO_3 \xrightarrow{t^\circ} ...$;

f) $ClO_2 + O_3 \rightarrow ...$.

Sprendimas.

a) $2HgO + 2Cl_2 \rightarrow Hg_2OCl_2 + Cl_2O$;

b) $2KClO_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2ClO_2 + CO_2 + K_2CO_3 + H_2O$;

c) $2HClO_4 + P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3 + Cl_2O_7$;

d) $4ClO_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO_2)_2 + Ca(ClO_3)_2 + 2H_2O$;

e) $2HJO_3 \xrightarrow{t^\circ} J_2O_5 + H_2O$;

f) $2ClO_2 + 2O_3 \rightarrow Cl_2O_6 + 2O_2$.

14. Parašykite elementinio jodo, koncentruotos nitrato rūgšties ir vandenilio peroksido sąveikos reakcijos lygtis.

Sprendimas.

$J_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HJO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$; $J_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HJO_3 + 4H_2O$.

15. Paaiškinkite jonų JO_3^-, JO_4^- ir JO_6^{5-} struktūrą.

Sprendimas. Po elektronų orbitalių sp^{2-} hibridizacijos susidaro JO_3^- jono trikampės piramidės struktūra. Po sp^{3-} hibridizacijos susidaro JO_4^- jono tetraedrinė struktūra. Po sp^3d^{2-} hibridizacijos susidaro JO_6^{5-} jono oktaedrinė struktūra.

16. Parašykite Bertoleto druskos sąveikos su a) druskos rūgštimi; b) stipria sulfato rūgštimi; c) praskiesta sulfato rūgštimi; d) oksalo rūgštimi; e) kalio persulfatu; f) oksalo rūgštimi, dalyvaujant praskiestai sulfato rūgščiai, reakcijų lygtis

Sprendimas.

a) $KClO_3 + 6HCl \rightarrow KCl + 3Cl_2 + 3H_2O$;

b) $2KClO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3KHSO_4 + HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$;

c) $2KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2HClO_3 + K_2SO_4$;

d) $2KClO_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2ClO_2 + CO_2 + K_2CO_3 + H_2O$;

e) $2KClO_3 + K_2S_2O_8 \rightarrow 2ClO_2 + O_2 + 2K_2SO_4$;

f) $2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2ClO_2 + 2CO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$.

17. Pro kalio jodido tirpalą leidžiant chloro dujas, tirpalas pradžioje įgauna geltoną spalvą, o paskui nusidažo kitomis spalvomis. Kas darosi?
Sprendimas. Pradžioje susidaro rudos spalvos elementinis jodas, o vėliau elementinis jodas virsta bespalviu jodato jonu.

18. Kodėl elementinis jodas kalio jodido tirpale tirpsta geriau negu gryname vandenyje?
Sprendimas. Todėl, kad susidaro kompleksinis jonas $[J_3]^-$.

3.6.3. CHALKOGENŲ GRUPĖ

1. Ar gali O^{2-}, S^{2-}, O^- ir S^- jonai egzistuoti dujose, įeiti į kietųjų oksidų ir sulfidų kristalų gardeles?
Sprendimas. Deguonies jonų susidarymo energijos:

$$O + e \rightarrow O^- + 142{,}3 \text{ kJ/mol } (1{,}48 \text{ eV});$$

$$O^- + e \rightarrow O^{2-} - 967{,}1 \text{ kJ/mol } (-7{,}3 \text{ eV});$$

$$O + 2e \rightarrow O^{2-} - 824{,}8 \text{ kJ/mol } (-5{,}82 \text{ eV}).$$

Pateiktos pusinės reakcijos rodo, kad dujose O^- jonas yra termodinamiškai patvaresnis negu O^{2-} jonas, o aktyviųjų metalų oksidų kristaluose dėl didelės kristalų gardelių energijos patvaresnis yra O^{2-} anijonas, kuris sudaro $[M^{2+}O^{2-}]$, $[2M^+O^{2-}]$ struktūras. Didėjant metalų jonizacijos potencialams, jų oksiduose vyrauja kovalentinis ryšys ir deguonies atomo neigiamasis efektyvus krūvis būna mažesnis negu du (-2).

2. Kuo paaiškinamas sieros polinkis sudaryti homograndines struktūras ir kodėl šios savybės neturi deguonis?
Sprendimas. Didelio spindulio sieros atomai kartotinių cheminių ryšių tarpusavyje beveik nesudaro. Sieros atomams būdinga sudaryti du pavienius cheminius ryšius ir -S-S- atomų grandines. Tokiose grandinėse greičiausiai yra negryni vienguboji cheminiai ryšiai, nes ryšio S-S energija sudaro 213,5 kJ/mol, o cheminio ryšio O-O energija – 138,1 kJ/mol. Ryšio sustiprėjimą galima paaiškinti papildomų π tipo cheminių ryšių susidarymu tarp -S-S- atomų

3. Kokiomis sąlygomis gali egzistuoti dviatomės O_2, S_2, Se_2 ir Te_2 molekulės. Kaip aiškinamas deguonies ir kitų chalkogenų dviatomių molekulių patvarumo skirtumas?

Sprendimas. Dviatomė deguonies molekulė O_2 gali egzistuoti visų agregatinių būsenų. Kitų chalkogenų dviatomės molekulės dujų pavidalo gali būti tik aukštoje temperatūroje. Žeminant temperatūrą molekulės kondensuojasi ir susidaro grandinių ir žiedų struktūrms:

$$4S_{2(d)} \rightarrow S_{8(d)} \qquad \Delta G^0 \approx -272{,}1 \text{ kJ/mol};$$

$$4S_{2(d)} \rightarrow S_{8(romb)} \qquad \Delta G^0 \approx -41{,}86 \text{ kJ/mol}.$$

4. Remdamiesi dujinės ir rombinės sieros entalpėmis, nustatykite sieros atomų polinkį polimerizuotis.

	S_{romb}	S_{monokl}	$S_{8(d)}$	$S_{4(d)}$	$S_{2(d)}$	$S_{(d)}$
Susidarymo ΔH^0, kJ/mol	0	0,293	125,6	132,9	129,8	273,0

Sprendimas. Iš sąlygos duomenų matyti, kad sieros kondensacijos

$$S_{(d)} \rightarrow S_{2(d)} \rightarrow S_{4(d)} \rightarrow S_{8(d)} \rightarrow S_{8(k)}$$

proceso entalpė yra neigiama. Kondensuojantis sieros atomams, proceso entropė mažėja ir $\Delta S < 0$. Žinant, kad, procesams vykstant žemose temperatūrose, vyrauja entalpės veiksnys, galima teigti, jog sieros garai šaldomi gali kondensuotis. Temperatūrai kylant, procesams daugiau įtakos turi entropės veiksnys ir todėl šildoma kieta siera išgaruoja.

5. Paaiškinkite deguonies-polonio elementų eilės lydymosi ir virimo temperatūrų nuoseklų didėjimą. Kaip paaiškinti palyginti didelį deguonies ir sieros lydymosi ir virimo temperatūrų skirtumą? Kodėl chloro lydymosi ir virimo temperatūros taip ryškiai nesiskiria nuo šių fluoro temperatūrų?

Sprendimas. Siera nuo deguonies skiriasi ne tik atomo spindulio dydžiu, bet ir kondensacijos bei agregatinės būsenos savybėmis. Kambario temperatūroje fluoras ir chloras yra dujos.

6. Žinoma, kad staiga žeminant sieros ir seleno temperatūrą, elementai sudaro amorfines struktūras. Iš amorfinės sieros greičiau susidaro kristalinė siera negu selenas. Deguonis amorfinės struktūros nesudaro. Paaiškinkite tai.

Sprendimas. Mažos molekulinės masės medžiagoms amorfinės būsenos nebūdingos. Jų molekulės yra judrios ir savo struktūras lengvai sutvarko. Dide-

lės molekulinės masės medžiagų molekulės yra ne tokios judrios. Be to, didesnės molekulinės masės medžiagoms kristalizuojantis gali pasikeisti jų molekulių forma ir dydis. Šios aplinkybės dažnai trukdo sierai, selenui ir telūrui kristalizuotis. Sieros ir seleno lydale būna skirtingo ilgio molekulių ir sieros molekulinė masė gali siekti 1,5 milijono. Dėl mažesnės molekulinės masės siera sudaro judresnes ir lengviau besikristalizuojančias struktūras negu didesnės molekulinės masės selenas. Todėl siera kristalizuojasi greičiau negu selenas.

7. Užbaikite reakcijų lygtis:

a) $O_3 + PbS \rightarrow$; b) $O_3 + KJ + H_2O \rightarrow$; c) $O_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 + \ldots$;

d) $O_3 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + \ldots$;

e) $O_3 + MnO_2 + NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + \ldots$.

Sprendimas.

a) $4O_3 + PbS \rightarrow PbSO_4 + 4O_2$;

b) $O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow J_2 + O_2 + 2KOH$;

c) $O_3 + 2NO_2 \rightarrow N_2O_5 + O_2$;

d) $3O_3 + 2CrCl_3 + 10KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KCl + 5H_2O$;

e) $O_3 + MnO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + O_2 + H_2O$.

8. Užbaikite reakcijų lygtis:

a) $Te + H_2O \xrightarrow{t}$; b) $Se + NaOH \rightarrow$;

c) $S + Ba(OH)_2 \rightarrow$; d) $S + F_2 \rightarrow$; e) $S + Cl_2 \rightarrow$.

Sprendimas.

a) $Te + 2H_2O \xrightarrow{t} TeO_2 + 2H_2$;

b) $3Se + 6NaOH \rightarrow 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3H_2O$;

c) $3S + 3Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaS + BaSO_3 + 3H_2O$;

d) $S + 2F_2 \rightarrow SF_4$;

e) $S + Cl_2 \rightarrow SCl_2$ arba S_2Cl_2.

9. Ar galima gauti vandenilio peroksidą tiesiogiai sintetinant iš elementų? Atsakymui paremti apskaičiuokite reakcijos Gibso energiją, imdami standartines dujinio ir skysto vandenilio peroksido Gibso energijas –105,6 ir –120,4 kJ/mol.

Sprendimas. Vandeniliui ir deguoniui termodinamiškai sąveikaujant, yra didesnė tikimybė, kad susidarys vanduo ($\Delta G^0 = -227{,}6$ kJ/mol), o ne vandenilio peroksidas ($\Delta G^0 = -102{,}8$ kJ/mol). Tačiau gali susidaryti ir vandenilio peroksidas, nors jo chemiškai aptikti nepavyksta, nes greitai suskyla:

$$H_2O_{2(d)} \rightarrow H_2O_{(d)} + 0{,}5O_{2(d)}, \qquad \Delta G^0 = -124{,}8 \text{ kJ/mol}.$$

Greitai ataušintame reakcijos mišinyje galima rasti ir vandenilio peroksido.

10. Atsižvelgdami į terpės rūgštingumo įtaką, nustatykite vandenilio peroksido oksidacines ir redukcines savybes:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}77 \text{ V};$$

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow O_2 + 2H^+ \qquad E^0 = 0{,}68 \text{ V}.$$

Sprendimas. Rūgščiuosiuose tirpaluose vandenilio peroksidas yra stiprus oksidatorius. Dėl autokatalitinio Mn^{2+} jono poveikio kalio permanganatas vandenilio peroksidą oksiduoja iki deguonies.

11. Parašykite vandenilio peroksido sąveikos rūgštinėje terpėje su $KMnO_4$ ir KJ, taip pat šarminėje terpėje su kalio chromitu reakcijų lygtis.

Sprendimas.

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O;$$

$$H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 \rightarrow J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$3H_2O_2 + 2K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow 2K_2CrO_4 + 8H_2O + 2KOH.$$

12. Parašykite vandenilio peroksido reakcijos šarminiame tirpale su natrio jodidu, švino(II) sulfidu, chromo(III) chloridu, su kalio permanganatu neutraliajame tirpale, su arseno(III) sulfidu amoniako tirpale ir ozonu, taip pat bario peroksido reakcijos su ortofosfato rūgštimi ir natrio peroksido su natrio bromidu rūgščiajame tirpale lygtis.

Sprendimas.

$$H_2O_2 + 2NaJ \rightarrow J_2 + 2NaOH;$$

$$4H_2O_2 + PbS \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O;$$

$$3H_2O_2 + 2CrCl_3 + 10KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O;$$

$$3H_2O_2 + 2KMnO_4 \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 2KOH + 2H_2O;$$

$$14H_2O_2 + As_2S_3 + 12NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2(NH_4)_3AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 20H_2O;$$

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + H_2O;$$

$$3BaO_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2O_2;$$

$$Na_2O_2 + 2NaBr + 2H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

13. Kurie elementai sudaro patvarius peroksidus?

Sprendimas. Patvarius joninės struktūros peroksidus sudaro šarminiai ir šarminių žemių metalai.

14. Ar hidrolizuojasi šie sulfidai: CaS, KHS, Na_2S, CuS, HgS? Kokią įtaką sulfidų hidrolizei vandenyje turi sulfidų tirpumas?

Sprendimas. Dėl mažo tirpumo vandenyje nesihidrolizuoja CuS ir HgS sulfidai.

15. Ar hidrolizuojasi Al_2S_3, Cr_2S_3, Na_2S, ZnS ir PbS sulfidai vandenyje?

Sprendimas. Cinko ir švino sulfidai vandenyje tirpsta menkiau negu jų hidroksidai, todėl vandenyje jie nesihidrolizuoja.

16. Kodėl daugelis sunkiųjų metalų sulfidų yra nepastovios sudėties?

Sprendimas. Sudėties pastovumo dėsnis absoliučiai galioja molekulinės sudėties medžiagoms. Metalų sulfidai turi joninę arba atominę struktūrą ir jiems sudėties pastovumo dėsnis tinka tik apytikriai, nes jų kristalų gardelių kristalografiniuose mazguose gali trūkti atomų.

17. Gamtiniuose seleniduose dažna yra Ag_2Se priemaiša. Išskiriant iš selenidų seleną, mišinys apdorojamas natrio nitrato druskos ir sulfato rūgšties mišiniu, o paskui pro mišinį yra leidžiamos SO_2 dujos. Parašykite reakcijų lygtis.

Sprendimas.

$$Ag_2Se + 2NaNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + H_2SeO_3 + 2NO + Na_2SO_4 + H_2O;$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4.$$

18. Parašykite vandenilio sulfido reakcijos rūgščiajame tirpale su a) kalio permanganatu ir b) kalio dichromatu; kalio selenido reakcijos rūgščiajame tirpale su natrio bismutatu(V); natrio sulfido reakcijos su koncentruota sulfato rūgštimi lygtis.

Sprendimas.

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O;$$

$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 8HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3S + 2KCl + 7H_2O;$$

$$2K_2Se + 2NaBiO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Se + Bi_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 6H_2O;$$

$$Na_2S + 4H_2SO_{4konc.} \rightarrow 4SO_2 + Na_2SO_4 + 4H_2O.$$

19. Parašykite reakcijų lygtis:

a) $H_2S_2 + O_2 \rightarrow ?$ b) $Na_2S_2 + SnS \rightarrow ?$ c) $Na_2S_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow ?$

d) $Na_2S_5 + Cl_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + ?$

Sprendimas.

a) $2H_2S_2 + 5O_2 \rightarrow 4SO_2 + 2H_2O$;

b) $Na_2S_2 + SnS \rightarrow Na_2SnS_3$;

c) $5Na_2S_3 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 15S + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$;

d) $Na_2S_5 + 16Cl_2 + 20H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 32HCl + 3H_2SO_4$;

20. Parašykite reakcijų lygtis: a) SO_2 reakcijos su nitrato rūgštimi, reakcijos rūgščiajame tirpale su kalio dichromatu, reakcijos neutraliajame tirpale su kalio permanganatu, reakcijų su seleno dioksidu ir bromo vandeniu; b) TeO_2 reakcijos su kalio šarmu ir vandenilio jodidu.

Sprendimas.

a) $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO$;

$3SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$;

$2SO_2 + SeO_2 \rightarrow Se + 2SO_3$;

$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$;

b) $TeO_2 + 2KOH \rightarrow K_2TeO_3 + H_2O$;

$TeO_2 + 6HJ \rightarrow H_2[TeJ_6] + 2H_2O$.

21. Remdamiesi termodinaminėmis charakteristikomis nustatykite, kuris iš oksidų – SO_2 ar SO_3 yra gimininges nis vandeniui.

Sprendimas. Apskaičiuojamos SO_2 ir SO_3 oksidų hidratacijos Gibso energijos ir gimininges nio vandeniui oksido Gibso energija yra didesnė.

22. Parašykite SO_3 reakcijų su vandenilio fluoridu, vandenilio bromidu, vandenilio sulfidu ir kalio jodidu lygtis.

Sprendimas.

$SO_3 + HF \rightarrow HSO_3F$; $SO_3 + 2HBr \rightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$;

$3SO_3 + H_2S \rightarrow 4SO_2 + H_2O$; $SO_3 + 2KJ \rightarrow J_2 + K_2SO_3$.

23. Parašykite reakcijų lygtis: a) kalio sulfito reakcijos su oro deguonimi, su kalio sulfidu rūgščiajame tirpale, su kalio permanganatu rūgščiajame tirpale; b) natrio selenito reakcijos su sieros(IV) oksidu ir chloro vandeniu

Sprendimas.

a) $2K_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2K_2SO_4$;

$K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2SO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3S + 3H_2O$;

$5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$;

b) $Na_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se + Na_2SO_4 + H_2SO_4$;

$Na_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2SeO_4 + 2HCl$.

24. Parašykite reakcijų lygtis: a) koncentruotos sulfato rūgties su metaliniu magniu, su kalio chloridu, su kalio jodidu; b) selenato rūgšties reakcijos su cinku, su auksu, su druskos rūgštimi.

Sprendimas.

a) $5H_2SO_4 + 4Mg \rightarrow 4MgSO_4 + H_2S + 4H_2O$;

$H_2SO_4 + KCl \rightarrow KHSO_4 + HCl$;

$5H_2SO_4 + 8KJ \rightarrow 4J_2 + H_2S + 4K_2SO_4 + 4H_2O$;

b) $2H_2SeO_4 + Zn \rightarrow ZnSeO_4 + SeO_2 + 2H_2O$;

$$6H_2SeO_4 + 2Au \rightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O;$$

$$H_2SeO_4 + 2HCl \rightarrow Cl_2 + SeO_2 + 2H_2O.$$

25. Kuri druska – bario sulfatas ar bario sulfitas geriau tirpsta stipriose rūgštyse?

Sprendimas. Bario sulfatas, išskyrus koncentruotą sulfato rūgštį, rūgštyse beveik netirpsta. Koncentruotoje sulfato rūgštyje bario sulfatas tampa $Ba(HSO_4)_2$. Stiprių rūgščių veikiamo bario sulfito disociacijos pusiausvyra $BaSO_{3(k)} \leftrightarrow Ba^{2+}_{(tirp)} + SO_3^{2-}{}_{(tirp)}$ persistumia į dešinę, jungiantis sulfito jonams. Be to, oksidacinių savybių turinčios stiprios rūgštys gali sulfito jonus oksiduoti iki sulfato jonų.

26. Ar galima pakaitų reakcijomis tirpale iš bario sulfito gauti bario sulfatą?

Sprendimas. Bario sulfito tirpumo sandauga yra didesnė negu bario sulfato, o bario jonų koncentracija bario sulfito tirpale yra didesnė negu bario jonų koncentracija bario sulfato tirpale. Todėl iš bario sulfito tirpalų su sulfato jonais galima nusodinti bario sulfato druską.

27. Parašykite pirosulfato rūgšties reakcijų lygtis: a) reakcijos su magniu; su cinku; su vandeniu; b) kalio pirosulfato terminio skilimo.

Sprendimas.

a) $3Mg + 2H_2S_2O_7 \rightarrow S + 3MgSO_4 + 2H_2O;$
$8Zn + 5H_2S_2O_7 \rightarrow 2H_2S + 8ZnSO_4 + 3H_2O;$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4;$$

b) $K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3.$

28. Parašykite reakcijų lygtis: a) monoperoksosulfato (Karo) rūgšties reakcijos su kalio jodidu; b) kalio peroksodisulfato reakcijos su $FeSO_4$; c) vandeniniame tirpale su kalio sulfitu; d) vandeniniame tirpale su kalio disulfidu.

Sprendimas.

a) $H_2SO_5 + 2KJ \rightarrow J_2 + K_2SO_4 + H_2O;$

b) $K_2S_2O_8 + 2FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4;$

c) $K_2S_2O_8 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2KHSO_4 + K_2SO_4;$

d) $7K_2S_2O_8 + K_2S_2 + 8H_2O \rightarrow 16KHSO_4.$

29. Peroksodisulfato jonas vandens tirpale oksiduoja mangano(II) ir chromo(III) katijonus iki permanganato ir dichromato anijonų, monoperoksosulfato jonas sulfido ir hiposulfito anijonus oksiduoja iki sulfato anijono, o bromido anijoną iki laisvo bromo. Parašykite joninių reakcijų lygtis.

Sprendimas.

$$5S_2O_8^{2-} + 2Mn^{2+} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+;$$

$$3S_2O_8^{2-} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+;$$

$$4HSO_5^- + S^{2-} \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4H^+;$$

$$3HSO_5^- + S_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 5H^+;$$

$$H^+ + HSO_5^- + 2Br^- \rightarrow Br_2 + SO_4^{2-} + H_2O.$$

30. Parašykite reakcijų lygtis: a) natrio sulfito reakcijos su siera; b) natrio tiosulfato reakcijos su druskos rūgštimi; su elementiniais chloru, bromu ir jodu.

Sprendimas.

$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$; $Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow S + SO_2 + 2NaCl + H_2O$;

$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 8HCl$;

$Na_2S_2O_3 + 4Br_2 + 5H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 8HBr$;
$2Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaJ$.

31. Parašykite tiosulfato jono reakcijų su hipochlorito, permanganato (rūgštinėje terpėje) ir peroksodisulfato jonais lygtis.

Sprendimas.

$$S_2O_3^{2-} + 4ClO^- + 2HO^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4Cl^- + H_2O;$$

$$5S_2O_3^{2-} + 8MnO_4^- + 14H^+ \rightarrow 8Mn^{2+} + 10SO_4^{2-} + 7H_2O;$$

$$S_2O_3^{2-} + 4S_2O_8^{2-} + 5H_2O \rightarrow 10SO_4^{2-} + 10H^+.$$

32. Parašykite joninių reakcijų lygtis: a) tetrationato jonų reakcijos su cinku, su permanganato jonu rūgštinėje terpėje; b) tritionato jono reakcijos su elementiniu chloru; pentationato jono reakcijos su ozonu.

Sprendimas.

a) $S_4O_6^{2-} + 9Zn + 20H^+ \rightarrow 4H_2S + 9Zn^{2+} + 6H_2O$;

$$5S_4O_6^{2-} + 14MnO_4^- + 12H^+ \rightarrow 14Mn^{2+} + 20SO_4^{2-} + 6H_2O;$$

b) $S_3O_6^{2-} + 4Cl_2 + 12HO^- \rightarrow 3SO_4^{2-} + 8Cl^- + 6H_2O;$

$$S_5O_6^{2-} + 10O_3 + 4H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 3SO_4^{2-} + 10O_2.$$

3.6.4. AZOTO (VA) GRUPĖ

1. Paaiškinkite 5A grupės elementų patvarius oksidacijos laipsnius.

Sprendimas. Azoto ir fosforo patvarūs yra +5 oksidacijos laipsnio junginiai: nitratai ir fosfatai. Praskiesta nitrato rūgštis arseną ir stibį oksiduoja iki trivalenčių oksidų hidratų, o bismutą praskiesta ir koncentruota nitrato rūgštis oksiduoja iki $Bi(NO_3)_3$. Didėjant 5A grupės elementų eilės numeriui, silpnėja aukščiausiojo oksidacijos laipsnio junginių patvarumas.

2. Kodėl kambario temperatūroje baltasis fosforas savaime persigrupuoja į raudonąjį: $P_{4(balt)} \rightarrow P_{(raud)}$ $\Delta H^0 = -18{,}4$ kJ/mol, o raudonasis fosforas nepersigrupuoja į juodąjį fosforą? $P_{(raud)} \rightarrow P_{(juod)}$ $\Delta H^0 = -25{,}12$ kJ /mol.

Sprendimas. Juodasis fosforas turi tvarkingą kristalinę struktūrą ir standartinėmis sąlygomis jos sudaryti nesugeba. Kad juodasis fosforas išsikristalizuotų, būtina aukšta temperatūra ir didelis slėgis.

3. Kaip kinta eilėje P → Bi elementų metališkosios savybės? Tai pailiustruokite elementų sąveika su nitrato rūgštimi.

Sprendimas. Fosforą ir arseną iki H_3EO_4 oksiduoja tik koncentruota nitrato rūgštis. Koncentruota nitrato rūgštis stibį oksiduoja iki $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, o praskiesta – iki $Sb(NO_3)_3$. Koncentruota ir praskiesta nitrato rūgštis bismutą oksiduoja iki $Bi(NO_3)_3$. Todėl fosforą ir arseną galima priskirti prie nemetalų, stibį – prie metaloidų, o bismutą – prie metalų.

4. Parašykite reakcijų lygtis: a) fosforo reakcijos su natrio šarmu, su vandenilio peroksidu šarmo tirpale; b) arseno reakcijos su sulfato rūgštimi, su natrio hipochloritu, su kalio dichromatu rūgščiajame tirpale; c) stibio reakcijos su bromu šarmų tirpale; d) bismuto reakcijos su koncentruota sulfato rūgštimi.

Sprendimas.

a) $4P + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow 3NaH_2PO_2 + PH_3;$

$$2P + 4H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2H_2P_2O_6 + 4H_2O;$$

b) $2As + 3H_2SO_{4konc.} \rightarrow As_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O;$

$$2As + 5NaClO + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4 + 5NaCl;$$

$$6As + 5K_2Cr_2O_7 + 20H_2SO_4 \rightarrow 6H_3AsO_4 + 5Cr_2(SO_4)_3 + 5K_2SO_4 + 11H_2O;$$

c) $2Sb + 5Br_2 + 12KOH \rightarrow 2K[Sb(OH)_6] + 10KBr;$

d) $2Bi + 6H_2SO_{4\,konc.} \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O.$

5. Remdamiesi pateiktais duomenimis, apibūdinkite amoniako–stibino junginių eilės savybes.

	Ryšio H-E ilgis, nm	Ryšio E-H energija, kJ/mol	Susid. ΔH^0, kJ/mol	Kampas HEH
NH_3	0,101	391,0	-46,47	107
PH_3	0,142	329,0	+5,44	93
AsH_3	0,152	279,7	+66,57	92
SbH_3	0,171	254,97	+145,3	91

Sprendimas. Grupėje didėjant elementų eilės numeriui, didėja jų vandenilinių junginių ryšio ilgis ir mažėja ryšio energija ir junginių terminis patvarumas. Elementų junginių terminio patvarumo rodiklis yra jų susidarymo Gibso energija. Tačiau šią savybę gali apibūdinti ir susidarymo entalpės dydis.

6. Kokiais atvejais amoniako negalima naudoti metalų hidroksidams gauti?

Sprendimas. Daugelis sunkiųjų metalų koncentruotuose amoniako tirpaluose sudaro kompleksinius amoniakatus. Praskiestuose amoniako tirpaluose dėl jo mažos disociacijos konstantos gali trūkti HO^- jonų, kad patenkintų metalų hidroksidų susidarymo tirpumo sandaugos reikalavimus.

7. Kokie reakcijos produktai susidarys leidžiant amoniako ir arseno dujas pro $AgNO_3$ tirpalą?

Sprendimas. Gali susidaryti sidabro kompleksinis amoniakatas $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, dėl tirpalo bazinio pobūdžio gali susidaryti Ag_2O, nes AgOH lengvai skyla, o arsenas gali redukuoti druską iki metalo.

8. Parašykite reakcijų lygtis: a) $NH_4NO_3 \xrightarrow{t} ?$ b) $NH_4NO_2 \xrightarrow{t} ?$ c) amoniako reakcijos su natriu, su fosfato rūgštimi; su kalcio chloridu; d) fosfino reakcijos su kalio permanganatu rūgščiajame tirpale; stibino reakcijos su kalio chloratu šarmo tirpale; arsino reakcijos su bromu šarmo tirpale.

Sprendimas.

a) $NH_4NO_3 \xrightarrow{t} N_2O + 2H_2O$;

b) $NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$;

c) $2NH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$;

$NH_3\ (2NH_3) + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$ arba $(NH_4)_2HPO_4$;

$8NH_3 + CaCl_2 \rightarrow CaCl_2 \cdot 8NH_3$;

d) $10PH_3 + 16KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5Mn_3(PO_4)_2 + 8K_2SO_4 + MnSO_4 + 24H_2O$;

$3SbH_3 + 4KClO_3 + 3KOH + 3H_2O \rightarrow 3K[Sb(OH)_6] + 4KCl$;

$AsH_3 + 4Br_2 + 11KOH \rightarrow K_3AsO_4 + 8KBr + 7H_2O$.

9. Parašykite reakcijų lygtis: a) hidroksilamino reakcijos su kalio permanganatu rūgščiajame tirpale ir su titano(III) sulfatu vandenyje; hidroksilamino chlorido reakcijos su kalio dichromatu rūgščiajame tirpale; b) hidrazino reakcijos su kalio heksacianoferatu(III) šarmo tirpale ir su kalio dichromatu rūgščiajame tirpale bei hidrazino reakcijos su nitrito rūgštimi; hidrazino sulfato reakcijos su kalio peroksodisulfatu šarmo tirpale; hidrazino chlorido reakcijos su kalio dichromatu rūgščiajame tirpale.

Sprendimas.

a) $10NH_2OH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5N_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 13H_2O$;

$2NH_2OH + 2Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 4TiOSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$;

$6NH_2OH \cdot HCl + K_2Cr_2O_7 + 2HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3N_2 + 2KCl + 13H_2O$;

b) $N_2H_4 + 4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH \rightarrow 4K_4[Fe(CN)_6] + N_2 + 4KCl + 14H_2O$;

$3N_2H_4 + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 3N_2 + 14H_2O$;

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2K_2S_2O_8 + 6KOH \rightarrow N_2 + 5K_2SO_4 + 6H_2O$;

$3N_2H_4 \cdot HCl + 2K_2Cr_2O_7 + 13HCl \rightarrow 4CrCl_3 + 3N_2 + 4KCl + 14H_2O$.

10. Parašykite reakcijų, kuriose atskirai sąveikautų NO ir NO_2 su $FeSO_4$, lygtis.

Sprendimas. $FeSO_4 + NO \rightarrow [Fe(NO)]\ SO_4$ ir
$2FeSO_4 + NO_2 + H_2O \rightarrow 2FeOHSO_4 + NO$.

11. Kokiais būdais galima fiksuoti oro azotą žemoje temperatūroje?

Sprendimas. Nustatyta, kad temperatūroje, artimoje kambario temperatūrai, azotas gali dalyvauti daugelyje cheminių procesų. Azotas gali būti *d* metalų kompleksų ligandas; reaguodamas su kai kuriais tokių metalų junginiais, azotas sudaro hidraziną, amoniaką ir azoto organinių junginių darinius. Gauti dariniai po hidrolizės išskiria hidraziną ir amoniaką.

12. Ar galima gauti vandenilį, metalus veikiant nitrato rūgštimi?

Sprendimas. Iš rūgščių metalai išstumia atominį vandenilį. Tačiau stiprių oksidatoriaus savybių turinti nitrato rūgštis oksiduoja atominį vandenilį iki H^+ jono; susidaro nitrato rūgšties redukuotas produktas.

13. Kokiais atvejais nitrato rūgštis gali disocijuoti: a) grįžtamai pagal schemą $2HNO_3 \leftrightarrow NO_3^- + NO_2^+ + H_2O$, b) grįžtamai pagal schemą $HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$ ir c) negrįžtamai pagal schemą $HNO_3 \rightarrow NO_3^- + H^+$?

Sprendimas. a) Taip nitrato rūgštis disocijuoja savijonizacijos metu; b) Taip disocijuoja koncentruota nitrato rūgštis; c) Taip nitrato rūgštis disocijuoja labai praskiestuose tirpaluose.

14. Parašykite reakcijų lygtis: a) NO reakcijos vandenyje su kalio permanganatu ir rūgščiajame tirpale su chromo(II) chloridu; b) koncentruotos nitrato rūgšties reakcijos su geležies(II) sulfatu ir atskirai su vario(II) sulfidu; c) kalio nitrato reakcijos su anglies ir sieros mišiniu; šarminiame tirpale su mangano (IV) oksidu; d) rūgščiajame tirpale kalio nitrito reakcijos su švino(IV) oksidu ir šarminiame tirpale su cinku.

Sprendimas.

a) $NO + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + KNO_3$;

$2NO + 4CrCl_2 + 4HCl \rightarrow N_2 + 4CrCl_3 + 2H_2O$;

b) $8HNO_3 + 6\ FeSO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe(NO_3)_3 + 4\ H_2O + 2NO$;

$8HNO_3 + CuS \rightarrow CuSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$;

c) $2KNO_3 + 3C + S \rightarrow N_2 + 3CO_2 + K_2S$;

$KNO_3 + MnO_2 + 2KOH \rightarrow KNO_2 + K_2MnO_4 + H_2O$;

d) $KNO_2 + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + KNO_3 + H_2O$;

$$KNO_2 + 3Zn + 5KOH + 5H_2O \rightarrow NH_3 + 3K_2[(OH)_4].$$

15. Kokią terpę sudaro praskiesti neutralus kalio fosfatas, kalio–vandenilio fosfatas ir kalio–divandenilio fosfatas vandeniniuose tirpaluose?

Sprendimas. Kalio fosfato K_3PO_4 hidrolizuojasi fosfato anijonas: $PO_4^{3-} + HOH \leftrightarrow HPO_4^{2-} + HO^-$ ir tirpalas turi šarminį pobūdį:

$K_h = \frac{10^{-14}}{1{,}26 \cdot 10^{-12}} = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$. Susidariusi K_2HPO_4 druska gali toliau disocijuoti arba hidrolizuotis. Jono HPO_4^{2-} disociacijos konstanta labai maža – $1{,}26 \cdot 10^{-12}$. Todėl jam būdinga hidrolizės reakcija:

$HPO_4^{2-} + HOH \leftrightarrow H_2PO_4^- + HO^-$; susidaro silpnai šarminė terpė:

$K^{II}_h = \frac{10^{-14}}{6{,}31 \cdot 10^{-8}} = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$. Susidariusio $H_2PO_4^-$ jono disociacija labai nedidelė ($K = 6{,}31 \cdot 10^{-8}$). Susidarius KH_2PO_4 druskai, jono $H_2PO_4^-$ hidrolizės reakcijos $H_2PO_4^- + HOH \leftrightarrow H_3PO_4 + HO^-$ konstanta

$K^3_h = \frac{10^{-14}}{7{,}52 \cdot 10^{-3}} = 1{,}33 \cdot 10^{-12}$. Ji yra gerokai mažesnė negu tokio jono disociacijos konstanta. Todėl, disocijuojant $H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+$, susidaro silpnai rūgšti terpė.

16. Kodėl sidabro fosfatas nusėda tik neutraliojoje ir silpnai rūgštinėje terpėje?

Sprendimas. Labai rūgščiuose tirpaluose fosfato anijonas sudaro H_3PO_4 rūgštį, nes rūgštis negali disocijuoti ir Ag_3PO_4 negali pasiekti tirpumo sandaugos vertės. Rūgščiosios druskos vandeniniuose tirpaluose tirpsta geriau negu neutraliosios ir todėl labai rūgščiuose tirpaluose neiškrinta Ag_3PO_4 nuosėdos.

17. Parašykite natrio bismutato reakcijų lygtis: a) reakcijos su natrio jodidu rūgščiajame tirpale; b) reakcijos su koncentruota druskos rūgštimi; c) reakcijos su praskiesta druskos rūgštimi.

Sprendimas.

$$2NaBiO_3 + 4NaJ + 6H_2SO_4 \rightarrow 2J_2 + Bi_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O;$$

$$NaBiO_3 + 6HCl_{konc} \rightarrow BiCl_3 + Cl_2 + NaCl + 3H_2O;$$

$$2NaBiO_3 + 12HCl_{prask} \rightarrow 2BiCl_2 + 3Cl_2 + 2NaCl + 6H_2O.$$

18. Parašykite reakcijų lygtis: a) trioksofosfato H_3PO_3 rūgšties reakcijos su sidabro nitratu, su kalio permanganatu; b) dioksofosfato HPH_2O_2 rūgšties reakcijos su sidabro nitratu; c) sidabro arsenato reakcijos su cinku rūgščiajame tirpale; bismuto(III) chlorido reakcijos su kalio stanitu šarminiame tirpale.
Sprendimas.

a) $H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2Ag + 2HNO_3$;

$3H_3PO_3 + 2KMnO_4 \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_3PO_4 + 2MnO_2 + H_2O$;

b) $HPH_2O_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow 4Ag + H_3PO_4 + 4HNO_3$;

c) $2Ag_3AsO_4 + 11Zn + 11H_2SO_4 \rightarrow 6Ag + 2AsH_3 + 11ZnSO_4 + 8H_2O$;

$2BiCl_3 + 3K_2SnO_2 + 6KOH \rightarrow 3K_2SnO_3 + 2Bi + 6KCl + 3H_2O$.

19. Technikoje $POCl_3$ gaunamas kaitinant kalcio fosfato ir anglies mišinį chloro atmosferoje. Parašykite reakcijų lygtį.
Sprendimas. $Ca_3(PO_4)_2 + 6Cl_2 + 6C \rightarrow 2POCl_3 + 6CO + 3CaCl_2$.

20. Parašykite arseno(III) sulfido reakcijos su deguonimi vandens tirpale, su praskiesta nitrato rūgštimi, su vandenilio peroksidu amoniako tirpale lygtis.
Sprendimas.

$$As_2S_3 + 7O_2 + 6H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4;$$

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO;$$
$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_3 \rightarrow 3(NH_4)_2SO_4 + 2(NH_4)_3AsO_4 + 8H_2O.$$

3.6.5. IVA GRUPĖ

1. Kodėl C_2 molekulės egzistuoja tik aukštoje (> 3000 °C) temperatūroje? Kas darosi kondensuojantis anglies garams?
Sprendimas. Anglies molekulė C_2 yra valentiniu ir koordinaciniu požiūriu neprisotinta. Tokios molekulės turi polinkį sudaryti didelio atomų skaičiaus klasterius. Iš garų kondensuojantis anglies molekulėms, tarp jų susidaro -C-C- cheminiai ryšiai, atomus valentiškai prisotinant ir sudarant patvarią grafito sluoksninę struktūrą.

2. Kuo paaiškinti silicio didelį cheminį aktyvumą su šarmų tirpalais ir mažą cheminį aktyvumą net su didelę oksidacijos galią turinčiomis rūgštimis?

Sprendimas. Rūgščiuosiuose tirpaluose silicis sudaro savo paviršiuje tankų SiO_2 oksido sluoksnį, kuris jam trukdo toliau sąveikauti. Šarminiuose tirpaluose reakcijos produktai pereina į tirpalą. Silicio nepatvarumas šarmų tirpaluose siejamas su tuščių $3d$ elektronų orbitalių buvimu atomuose.

3. Kodėl koncentruotoje nitrato rūgštyje netirpstantis silicis gerai tirpsta karališkojo vandens ($HNO_3 + 3HCl$) tirpale ir $HNO_3 + 3HF$ mišinyje?

Sprendimas. Vandenilio fluorido rūgštis HF, būdama HNO_3 ir HF rūgščių mišinyje, nuo silicio paviršiaus pašalina susidariusį silicio oksido sluoksnį ir sąveikauja:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O.$$

4. Anglies–švino elementų eilėje metalinių savybių stiprėjimą rodo jų sąveika su koncentruota ir praskiesta nitrato rūgštimi. Parašykite reakcijų lygtis.

Sprendimas.

$C + 4HNO_{3konc} \rightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$; su siliciu nereaguoja;

$Ge + 4HNO_{3konc} \rightarrow H_2GeO_3\ (GeO_2 \cdot H_2O) + 4NO_2 + 4H_2O$;

$Sn + 4HNO_{3konc} \rightarrow H_2SnO_3\ (SnO_2 \cdot H_2O) + 4NO_2 + H_2O$;

$4Sn + 10HNO_{3prask} \rightarrow 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$;

$Pb + 4HNO_{3konc} \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$.

5. Kodėl švinas, metalų įtampų eilėje esantis prieš vandenilį, nereaguoja su praskiestomis druskos, sulfato, vandenilio bromido rūgštimis?

Sprendimas. Reikia atsižvelgti į mažą sudarytų reakcijos produktų tirpumą vandenyje. Didinant rūgščių koncentraciją, gali susidaryti rūgščiosios druskos ir padidėti švino sulfato tirpumas:

$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2$; $PbCl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[PbCl_4]$.

6. Parašykite reakcijų lygtis: a) germanio reakcijos su kalio chloratu šarme ir karališkojo vandens tirpalu; b) alavo reakcijos su šarmo tirpalu, su karališkojo vandens tirpalu; c) švino reakcijos su šarmo tirpalu ir koncentruota sulfato rūgštimi.

Sprendimas.

a) $3Ge + 2KClO_3 + 6KOH \rightarrow 3K_2GeO_3 + 2KCl + 3H_2O$;

$3Ge + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3GeCl_4 + 4NO + 8H_2O;$

b) $Sn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Sn(OH)_4] + H_2;$

$3Sn + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2[SnCl_6] + 4NO + 8H_2O;$

c) $Pb + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Pb(OH)_4] + H_2,$

$Pb + 3H_2SO_{4konc} \rightarrow Pb(HSO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O.$

◢ 7. Kaip kinta virimo temperatūra metanas–švino hidrido eilėje? Kuo paaiškinti, kad fosfinas verda žemesnėje temperatūroje negu amoniakas, o silanas – aukštesnėje temperatūroje negu metanas?

Sprendimas. Dėl vandenilio, anglies, silicio ir fosforo elementų labai artimo neigiamojo elektringumo ryšiai C-H, Si-H ir P-H yra beveik nepoliniai, todėl tarp metano, silano ir fosfino molekulių yra tik dispersinė molekulinė sąveika. Tarp polinių amoniako molekulių gali susidaryti orientacinės molekulinės jėgos ir vandenilinis ryšys.

◢ 8. Paaiškinkite hidridų terminį patvarumą ir cheminį aktyvumą:

Hidridas	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
Ryšio E-H energija, kJ/mol	414,5	318,2	309,8	297,2
Susid. ΔG^0, kJ/mol	–51,0	57,3	113,0	188,0

Ar šiuos hidridus galima sintetinti iš elementų standartinėmis sąlygomis ir šildant?

Sprendimas. Didėjant grupėje elementų eilės numeriui, mažėja jų sudarytų hidridų terminis patvarumas ir didėja cheminis aktyvumas. Išskyrus metaną, kitų tos grupės elementų hidridų sintetinti iš elementų negalima.

◢ 9. Kodėl metanui nebūdingos nei rūgštinės, nei bazinės savybės? Ar gali metanas reaguoti su rūgštimis ir šarmais?

Sprendimas. Metane C-H ryšys yra labai menkai poliarizuotas, todėl vandens molekulės nesugeba atskelti iš metano vandenilio jonų. Nepadalytų elektronų porų nebuvimas anglies atome neleidžia metano anglies atomui sudaryti koordinacinių ryšių.

◢ 10. Parašykite reakcijų lygtis: a) monosilano reakcijos su vandeniu; disilano reakcijos su vandeniu; b) acetileno reakcijos rūgščiajame tirpale su kalio permanganatu; c) germanio reakcijos vandeniniame tirpale su sidabro nitratu.

Sprendimas.

a) $SiH_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3(SiO_2 \cdot H_2O) + 4H_2$;

$Si_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 7H_2 + 2H_2SiO_3$;

b) $C_2H_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$;

c) $GeH_4 + 8AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow H_2GeO_3 + 8Ag + 8HNO_3$.

11. Kuo paaiškinti CO ir N_2 savybių panašumą: kambario temperatūros sąlygomis abi medžiagos yra dujos, mažai tirpsta vandenyje ir chemiškai inertiškos.

Sprendimas. Molekulės CO ir N_2 yra izoelektroninės, t. y. turi po 14 elektronų. Anglies, azoto ir deguonies atomų spinduliai (atitinkamai 0,077; 0,070 ir 0,066 nm) yra artimi, molekulėse yra trigubieji C ≡ O ir N ≡ N cheminiai ryšiai.

12. Su kokiais metalais gali reaguoti CO dujos? Kokiai junginių klasei priskiriami tie junginiai? Kaip jie reaguoja su rūgštimis? Parašykite reakcijų lygtis.

Sprendimas. Sunkieji metalai su CO dujomis sudaro koordinacinius karbonilinius $M(CO)_n$ junginius. Metalų karbonilai sąveikauja su rūgštimis:

$Cr(CO)_6 + 6HNO_{3konc} \rightarrow Cr(NO_3)_3 + 6CO + 3NO_2 + 3H_2O$,

$Fe(CO)_5 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 5CO + H_2$.

13. Metalų karbonilai tiesiogiai sintetinasi, tarp metalų ir CO susidarant cheminiams ryšiams. Kodėl nenurodomi metalų ir CO grupių krūviai molekulėse?

Sprendimas. Karboniliniai junginiai susidaro σ ir π cheminiais ryšiais (tarp M → CO) dalyvaujant metalų nepadalytoms elektronų poroms ir CO molekulinėms orbitalėms.

14. Parašykite reakcijų, kuriomis laboratorinėmis sąlygomis galima gauti CO iš HCOOH; $H_2C_2O_4$; $K_4[Fe(CN)_6]$ lygtis.

Sprendimas.

$HCOOH + H_2SO_{4konc} \rightarrow CO + H_2SO_4 \cdot H_2O$;

$H_2C_2O_4 + H_2SO_{4konc} \rightarrow CO + CO_2 + H_2SO_4 \cdot H_2O$;

$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO + 2K_2SO_4$.

15. Neatlikdami skaičiavimų įvertinkite amonio karbonato tirpalo terpę.
Sprendimas. pH > 7, nes amoniako disociacijos konstanta yra didesnė negu HCO_3^- jono.

16. Kodėl SiO_2 lydosi 1690 °C temperatūroje, o kietas CO_2 –78,5 °C?
Sprendimas. Silicio(IV) oksidas yra trimatės polimerinės struktūros junginys. Dėl stiprių cheminių ryšių tokie junginiai lydosi aukštoje temperatūroje. Kietas sausasis ledas turi molekulinio kristalo struktūrą.

17. Kokias reakcijų lygtis galima panaudoti alavo(II) oksidui gauti:

a) $Sn + O_2 \rightarrow ?$ b) $Sn(OH)_2 \xrightarrow{t°\,(CO_2\ atmosferoje)} ?$

c) $Sn(OH)_2 \xrightarrow{t°\,(ore)} ?$ d) $Sn(NO_3)_2 \xrightarrow{t°\,(inertinė\ aplinka)} ?$

e) $SnC_2O_4 \xrightarrow{t°\,(ore)} ?$ f) $SnC_2O_4 \xrightarrow{t°\,(inertinė\ aplinka)} ?$

g) $SnSO_4 \xrightarrow{t°\,(inertinė\ aplinka)} ?$ h) $SnO_2 + CO \rightarrow ?$

Sprendimas. b, f ir h.

18. Parašykite reakcijų lygtis: a) švino(II) nitrato reakcijos su natrio chloratu šarmo tirpale; b) natrio tetrahidrokso pliumbito reakcijos su natrio peroksidu; c) švino(II) oksido reakcijos su chloro kalkėmis; d) švino suriko reakcijos su natrio hipochloritu, su praskiesta nitrato rūgštimi; e) natrio heksahidroksopliumbato(IV) reakcijos su anglies(IV) oksidu; f) natrio heksachloropliumbato(IV) reakcijos su vandeniu.
Sprendimas.

a) $Pb(NO_3)_2 + NaClO + 2NaOH \rightarrow PbO_2 + NaCl + 2NaNO_3 + H_2O$;

b) $Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2O_2 \rightarrow PbO_2 + 4NaOH$;

c) $PbO + CaCl(OCl) \rightarrow PbO_2 + CaCl_2$;

d) $Pb_3O_4 + 2NaClO \rightarrow 3PbO_2 + 2NaCl$;

$Pb_3O_4 + 4HNO_{3prask} \rightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$;

e) $Na_2[Pb(OH)_6] + CO_2 \rightarrow PbO_2 + Na_2CO_3 + 3H_2O$;

f) $Na_2[PbCl_6] + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 2NaCl + 4HCl$.

19. Reakcijomis įrodykite PbO_2 amfoterines savybes.

Sprendimas.

$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$;

$PbO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2PbO_3 + H_2O$;

$PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$.

20. Parašykite švino suriko reakcijos su kalio jodidu rūgščiajame tirpale lygtį.
Sprendimas.

Pb_3O_4 ($2PbO \cdot PbO_2$) $+ 2KJ + 4H_2SO_4 \rightarrow 3PbSO_4 + J_2 + 4H_2O + K_2SO_4$.

Švino surikas PbO_2 jodido jonus oksiduoja iki jodo.

21. Parašykite joninių reakcijų lygtis:
$PbO + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow$,

$Pb_3O_4 + Mn^{2+} + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow$.

Sprendimas.

$PbO + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow PbSO_4 + H_2O$,

$5Pb_3O_4 + 2Mn^{2+} + 15SO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow 15PbSO_4 + 2MnO_4^- + 12H_2O$.

22. Parašykite reakcijų lygtis: a) reakcijos, kuria iš alavo(II) chlorido ir iš natrio stanito(II) gaunamas alavo(II) oksidas; b) reakcijos, kuria iš švino(II) nitrato ir kalio pliumbito(II) gaunamas švino(II) oksidas; c) švino(IV) oksido reakcijos su sieros(IV) oksidu; d) švino(IV) oksido reakcijos su parūgštintu kalio jodido tirpalu.
Sprendimas.

a) $SnCl_2 + 2KOH \rightarrow SnO + 2KCl + H_2O$;

$Na_2SnO_2 + 2HCl \rightarrow SnO + 2NaCl + H_2O$;

b) $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} PbO + 2NO_2 + 0{,}5O_2$;

$K_2PbO_2 + 2HCl \rightarrow PbO + 2KCl + H_2O$;

c) $PbO_2 + SO_2 \rightarrow PbSO_4$;

d) $PbO_2 + 2J^- + 4H^+ \rightarrow Pb^{2+} + J_2 + 2H_2O$.

23. Parašykite reakcijų lygtis: a) natrio pliumbito(II) reakcijos su druskos rūgštimi; b) natrio stanito(II) reakcijos su bismuto(III) hidroksido tirpalu ir chloru šarmo tirpale.
Sprendimas.

a) $Na_2PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + 2NaCl + 2H_2O$;

b) $3Na_2SnO_2 + 2Bi(OH)_3 + 2H_2O \rightarrow 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6]$,

$Na_2SnO_2 + Cl_2 + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaCl + Na_2[Sn(OH)_6]$.

24. Nustatykite, kaip kinta kietų $GeCl_2$, $SnCl_2$ ir $PbCl_2$ ir skystų $GeCl_4$, $SnCl_4$ ir $PbCl_4$ junginių lydymosi temperatūra. Kurie iš pateiktų junginių turi druskų, o kurie rūgščių halogenidų savybių?
Sprendimas. Chloridai ECl_2 yra tiltelių, grandinių polimerinės struktūros joninės medžiagos. $PbCl_2$ kristalų gardelėje kiekvienas Pb^{2+} katijonas yra apsuptas $9Cl^-$ anijonų. Chloridai ECl_4 tipo yra molekulinės struktūros.

25. Palyginkite silicio tetrachlorido ir tetrafluorido hidrolizę. Paaiškinkite procesų skirtumą. Ar kitų tos grupės elementų minėti halogenidai hidrolizuojasi skirtingai?
Sprendimas.

$3SiF_4 + (n+2)H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot nH_2O + 2H_2[SiF_6]$;

$SiCl_4 + (n+2)H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot nH_2O + 4HCl$.

Silicis sudaro kompleksinį $[SiF_6]^{2-}$ joną ir nesudaro chloridinio komplekso. Kiti tos grupės elementai dėl didesnio jonų spindulio gali sudaryti chloridinius ir fluoridinius kompleksus ir hidrolizuotis vienodai.

26. Parašykite alavo(II) chlorido reakcijos su kalio chloratu šarmo tirpale, su natrio bismutatu(V) rūgščiajame tirpale, su chloru šarmo tirpale; su hidoksilamino hidratu šarmo tirpale, su koncentruota sulfato rūgštimi, su gyvsidabrio(II) chloridu, su geležies(III) chloridu lygtis.
Sprendimas.

$3SnCl_2 + KClO_3 + 12KOH + 3H_2O \rightarrow 3K_2[Sn(OH)_6] + 7KCl$;

$SnCl_2 + KBiO_3 + 8HCl \rightarrow H_2[SnCl_6] + BiCl_3 + KCl + 3H_2O$;

$2SnCl_2 + 2Cl_2 + 6KOH \rightarrow K_2[SnCl_6] + K_2[Sn(OH)_6] + 2KCl$;

$SnCl_2 + NH_2OH \cdot H_2O + 4KOH \rightarrow K_2[Sn(OH)_6] + NH_3 + 2KCl$;

$2SnCl_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow SnCl_4 + Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$;

$SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow Hg + SnCl_4$;

$SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$.

27. Kokius jonus sudaro švino(II) jodidas, sąveikaudamas su kalio jodidu?

Sprendimas. Gali sudaryti nepatvarius $[PbJ_3]^-$, $[PbJ_4]^{2-}$ ir $[PbJ_6]^{4-}$ kompleksus. Skiedžiant kompleksų vandeninius tirpalus, iškrinta PbJ_2 nuosėdos.

28. Parašykite reakcijų lygtis: a) heksafluoro silikato rūgšties reakcijos su amoniaku; b) natrio heksafluorosilikato reakcijos su sulfato rūgštimi; c) alavo(IV) chlorido su druskos rūgštimi; d) švino(II) chlorido reakcijos su chloru druskos rūgšties tirpale; e) heksachlorostanato(IV) rūgšties reakcijos su šarmu.

Sprendimas.

a) $H_2[SiF_6] + 6NH_3 + 3H_2O \rightarrow 6NH_4F + SiO_2 \cdot H_2O$;

b) $Na_2[SiF_6] + H_2SO_4 \rightarrow SiF_4 + Na_2SO_4 + 2HF$;

c) $SnCl_4 + 2HCl \rightarrow H_2[SnCl_6]$;

d) $PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[PbCl_6]$;

e) $H_2[SnCl_6] + 8KOH \rightarrow K_2[Sn(OH)_6] + 6KCl + 2H_2O$.

29. Kokiomis reakcijomis galima gauti heksachlorošvino(IV) rūgštį?

Sprendimas. Naudojant druskos rūgšties koncentruotus tirpalus ir šaldant, heksachlorošvino(IV) rūgštį galima gauti tokiomis reakcijomis:

$PbO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[PbCl_6] + 2H_2O$;
$PbCl_4 + 2HCl \rightarrow H_2PbCl_6]$;

$PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[PbCl_6]$;

$PbO + 4HCl + Cl_2 \rightarrow H_2[PbCl_6] + H_2O$;

$Pb + 2Cl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[PbCl_6]$.

30. Kokiomis reakcijomis galima gauti SiS_2?

Sprendimas. Kaitinant silicį sieros atmosferoje; kaitinant silicį vandenilio sulfido atmosferoje.

31. Kodėl alavo sulfidams gauti naudojami rūgštieji alavo druskų tirpalai?

Sprendimas. Rūgščiuosiuose tirpaluose nevyksta Sn^{2+} ir Sn^{4+} katijonų hidrolizė.

32. Parašykite anglies disulfido reakcijų su šarmu, su deguonimi, su kalio sulfidu, taip pat kalio tiokarbonato reakcijos su druskos rūgštimi lygtis.
Sprendimas.

$CS_2 + 6KOH \rightarrow K_2CO_3 + 2K_2S + 3H_2O;$

$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2;$

$CS_2 + K_2S \rightarrow K_2CS_3;$

$K_2CS_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2CS_3.$

33. Parašykite germanio(II) sulfido reakcijų su koncentruota nitrato rūgštimi, su vandenilio peroksidu, su amonio disulfidu, su oro deguonimi lygtis.
Sprendimas.

$GeS + 10HNO_3 \rightarrow GeO_2 \cdot H_2O + H_2SO_4 + 10NO_2 + 3H_2O;$

$GeS + 5H_2O_2 \rightarrow GeO_2 + H_2SO_4 + 4H_2O;$

$GeS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2GeS_3;$

$GeS + 2O_2 \rightarrow GeO_2 + SO_2.$

34. Ar tirpsta alavo(II) ir švino(II) sulfidai praskiestose ir koncentruotose HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH rūgštyse? Parašykite reakcijų lygtis.
Sprendimas.

$SnS + 2HCl_{konc} \rightarrow SnCl_2 + H_2S;$

$SnS + 6H_2SO_{4konc} \rightarrow Sn(SO_4)_2 + 5SO_2 + 6H_2O;$

$SnS + 10HNO_{3konc} \rightarrow SnO_2 \cdot H_2O + H_2SO_4 + 10NO_2 + 3H_2O;$

$3SnS + 8HNO_{3prask} \rightarrow 3Sn(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O;$

$PbS + 4HCl_{konc} \rightarrow H_2[PbCl_4] + H_2S;$

$PbS + 2H_2SO_{4konc} \rightarrow PbSO_4 + SO_2 + S + 2H_2O;$

$PbS + 8HNO_{3konc} \rightarrow PbSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O;$

$3PbS + 8HNO_{3prask} \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O.$

35. Parašykite reakcijų lygtis: a) alavo(II) sulfido reakcijos su kalio sulfidu ir oro deguonimi vandenyje; b) reakcijos, vykstančios kaitinant alavo(II) sulfido, sieros ir sodos mišinį; c) reakcijos, vykstančios kaitinant alavo(IV) oksido, sieros ir sodos mišinį.
Sprendimas.

a) $6SnS + 6K_2S + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4K_2[SnS_3] + 2K_2[Sn(OH)_6];$

b) $2SnS + 5S + 2Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_2SnS_3 + SO_2 + 2CO_2;$

c) $SnO_2 + 4S + 2Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SnS_3 + Na_2SO_4 + 2CO_2.$

36. Kokie produktai gaunami, maišant atitinkamais santykiais $FeCl_3$ ir KCN vandeninius tirpalus?
Sprendimas. Priklausomai nuo tirpalų koncentracijų ir santykio galima gauti abipusės hidrolizės produktą $Fe(OH)_3$ arba $K_3[Fe(CN)_6]$.

37. Kokius produktus sudaro sausas amoniakas su sausuoju ledu ir pro amoniako tirpalą praėjusios CO_2 dujos.
Sprendimas.

$2NH_{3(d)} + CO_{2(k)} \rightarrow NH_2COONH_4;$

$2NH_{3(t)} + CO_{2(d)} + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3.$

38. Parašykite reakcijų lygtis: a) oksalo rūgšties su kalio nitratu, su kalio permanganatu rūgštinėje terpėje; b) karbamido reakcijos su kalio nitratu, su kalio hipobromitu šarmo tirpale; c) natrio formiato reakcijos su kalio permanganatu.
Sprendimas.

a) $H_2C_2O_4 + KNO_3 \rightarrow KNO_2 + 2CO_2 + H_2O;$

$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O;$

b) $CO(NH_2)_2 + 3KNO_3 \rightarrow 3KNO_2 + N_2 + CO_2 + 2H_2O;$

$CO(NH_2)_2 + 3KBrO + 2NaOH \rightarrow N_2 + 2KBr + Na_2CO_3 + 3H_2O;$

c) $3HCOONa + 2KMnO_4 \rightarrow 2MnO_2 + Na_2CO_3 + K_2CO_3 + NaHCO_3 + H_2O.$

3.6.6. IIIA GRUPĖ

1. Kaip paaiškinti IIIA grupės elementų atomų anomalių spindulių ir jonizacijos potencialo pokytį, kai kitų periodinės elementų sistemos *p* elementų spinduliai ir jonizacijos potencialai kinta dėsningai?

Sprendimas. IIIA grupės elementai pradeda pildyti *p* elektronų sluoksnius.

2. Kaip paaiškinti didelį boro ir aliuminio savybių skirtumą?

Sprendimas. Boro atomai neturi, o aliuminio atomai turi *d* elektronų orbitalių.

3. Kas rodo boro ir silicio savybių panašumą?

Sprendimas. Abu elementai sudaro polinius kovalentinius ryšius; sudaro fluoridinius ir nesudaro chloridinių kompleksų; sudaro patvarius E-O-E cheminius ryšius ir silpnus E-E ryšius; oksidai turi polinkį sudaryti stiklus, įvairios sudėties boratus ir silikatus; panašiai hidrolizuoja halogenidai; hidridai nelabai patvarūs ir ore gali užsidegti.

4. Apibūdinkite tricentrių cheminių ryšių susidarymą diborano B_2H_6 molekulėje. Kodėl B_2H_6 molekulėse negali susidaryti vandenilinis ryšys?

Sprendimas. BH_3 molekulės viena *p* elektronų orbitalė yra tuščia. Molekulė turi elektrono deficitą. Tokia BH_3 molekulė gali koordinaciniu ryšiu sujungti kitos molekulės elektronų porą. Dviem BH_3 molekulėms susijungus, susidaro H_2-B-H_2-B-H_2 tricentriai tilteliniai cheminiai ryšiai. Tarp BH_3 molekulių vandeniliniai ryšiai negali susidaryti, nes boro atomai neturi nepadalytų elektronų porų ir efektyvaus neigiamo krūvio.

5. Kodėl boro halogenidai nesudaro polimerinių struktūrų kaip kad BH_3?

Sprendimas. Boro halogenidų molekulių yra neužpildyta viena *p* elektronų orbitalė ir todėl molekulėje tarp boro ir halogenų atomų gali susidaryti π tipo cheminiai ryšiai ir sumažėti elektronų deficito efektas.

6. Kurioje terpėje – dujose, vandeniniuose ar nevandeniniuose tirpaluose gali vykti sąveika

$$B_2H_6 + 2H^- \rightarrow 2[BH_4]^-?$$

Sprendimas. Nevandeniniuose tirpaluose.

7. Parašykite B_2H_6 ir $Na[BH_4]$ hidrolizės reakcijas.
Sprendimas.

$B_2H_6 + 6HOH \rightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$;

$Na[BH_4] + 4HOH \rightarrow H_3BO_3 + NaOH + 4H_2$.

8. Kaip paaiškinti boro oksido polinkį sudaryti amorfines ir stiklines struktūras ?
Sprendimas. Dėl polimerinės trimatės struktūros boro(III) oksido kristalizacija vyksta lėtai.

9. Kokio tipo boro atomų elektronų orbitalių hibridizacija būdinga $(nBO_2)^-$, $(BO_2)_3^{3-}$, $B_4O_7^{2-}$ jonams?
Sprendimas. sp^2 ir sp^3.

10. Parašykite reakcijų lygtis: a) praskiesto borakso tirpalo reakcijos su nitrato rūgštimi; b) boro fluorido dujų reakcijos su sodos tirpalu; c) kalcio fluorido, boro oksido ir fosfato rūgšties reakcijos kaitinant.
Sprendimas.

a) $Na_2B_4O_7 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + 2B_2O_3 + H_2O$;

b) $16BF_3 + 7Na_2CO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 + 12Na[BF_4] + 7CO_2$;

c) $3CaF_2 + B_2O_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2BF_3 + 3H_2O$.

11. Apibūdinkite boro halogenidų patvarumo kitimą:

Halogenidai	BF_3	BCl_3	BBr_3	BJ_3
Ryšio B-X energija, kJ/mol	636,4	435,4	406,1	351,7
Susid. ΔH^0, kJ/mol	–1130,4	–406,1	–339,1	–209,3

Sprendimas. Didėjant halogeno eilės numeriui, boro halogenidų patvarumas mažėja.

12. Kuriam boro halogenidui tinka reakcijos:

$BX_3 + X^- \rightarrow [BX_4]^-$; $BX_3 + HX \rightarrow H[BX_4]$;

$BX_3 + NH_3 \rightarrow X_3B{\cdot}NH_3$; $BX_3 + HOH \rightarrow X_3B{\cdot}OH_2$.

Sprendimas. BF_3.

13. Kurie junginiai nebūdingi borui: $B_2H_3(CH_3)_3$; $B_2H(CH_3)_5$; $B_3N_3H_6$; $[H_3O][BH_4]$?

Sprendimas. Pakeitus B_2H_6 molekulėje daugiau negu du vandenilius metilo radikalais molekulė suyra. Nepatvari yra $[H_3O][BH_4]$ molekulė.

14. Parašykite reakcijų lygtis: a) boro reakcijos su vandenilio peroksidu šarme, su koncentruota nitrato rūgštimi, su aukso(III) chloridu vandeniniame tirpale; b) diborano reakcijos su chloru, su kalio dichromatu rūgščiajame tirpale; tetraboranui B_4H_{10} su kalio permanganatu; c) boro oksido reakcijos su chloru ir anglimi; diboro tetrachlorido reakcijos su hipochlorito rūgštimi.

Sprendimas.

a) $2B + 3H_2O_2 + 2KOH \rightarrow 2KBO_2 + 4H_2O$;

$B + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + NO$;

$B + AuCl_3 + 3H_2O \rightarrow Au + H_3BO_3 + 3HCl$;

b) $B_2H_6 + 6Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 6HCl$;

$B_2H_6 + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 2H_3BO_3 + 2K_2SO_4 + 8H_2O$;

$3B_4H_{10} + 22KMnO_4 \rightarrow 22MnO_2 + 12KBO_2 + 10KOH + 10H_2O$;

c) $B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO$;

$B_2Cl_4 + HClO + 5H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 5HCl$.

15. Parašykite, aliuminio reakcijų su dichromato jonu rūgštinėje terpėje, su permanganato jonu rūgštinėje terpėje, su šarminiu tirpalu, su NO_2 dujomis šarminiame tirpale lygtis.

Sprendimas.

$2Al + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$;

$5Al + 3MnO_4^- + 24H^+ \rightarrow 5Al^{3+} + 3Mn^{2+} + 12H_2O$;

$2Al + 6HO^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_6]^{3-} + 3H_2$;

$7Al + 3NO_2 + 21HO^- + 15H_2O \rightarrow 3NH_3 + 7[Al(OH)_6]^{3-}$.

16. Ličio tetrahidroaliuminatas(III) intensyviai reaguoja su vandeniu; susidaro nuosėdos ir dujos. Parašykite reakcijos lygtį.

Sprendimas.

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2.$$

17. Ar galima dehidratuoti aliuminio chlorido hidratą, kaitinant jį ore?
Sprendimas. Ne, dehidratuojant aliuminio chloridą, vyksta jo hidrolizė.

18. Parašykite reakcijų lygtis: aliuminio reakcijos su kalio nitratu šarmo tirpale, aliuminio nitrido reakcijos su karštu kalio šarmo tirpalu, aliuminio nitrato reakcijos su koncentruotu natrio sulfidu, reakcijos, vykstančios aliuminio karbidui tirpstant koncentruotų šarmų tirpale.
Sprendimas.

$$Al + KNO_3 + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_3[Al(OH)_6] + NO;$$

$$AlN + 3KOH + 3H_2O \rightarrow K_3[Al(OH)_6] + NH_3;$$

$$2Al(NO_3)_3 + 3Na_2S \rightarrow 2\,Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NaNO_3;$$

$$Al_4C_3 + 12KOH + 12H_2O \rightarrow 4K_3[Al(OH)_6] + 3CH_4.$$

19. Kaip paaiškinti talio(I) ir kalio junginių savybių panašumą?
Sprendimas. Panašūs katijonų spinduliai, panašūs jonizacijos potenciala-lai, panašūs sudarytų katijonų valentingumai.

20. Parašykite reakcijų lygtis: a) indžio(III) sulfido reakcijos su vandeniliu; b) talio(III) chlorido reakcijos su vandenilio sulfidu; c) talio(I) sulfato reakcijos su kalio permanganatu rūgščiajame tirpale; d) talio(I) chlorido reakcijos su hipochlorito rūgštimi; e) talio reakcijos su druskos rūgštimi, su praskiesta ir koncentruota nitrato rūgštimi.
Sprendimas.

a) $In_2S_3 + 3H_2 \rightarrow 2In + 3H_2S$;

b) $2TlCl_3 + 2H_2S \rightarrow Tl_2S + 2S + 6HCl$;

c) $5Tl_2SO_4 + 2KMnO_4 + 16H_2SO_4 \rightarrow 5Tl_2(SO_4)_3 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 16H_2O$;

d) $TlCl + HClO + HCl \rightarrow TlCl_3 + H_2O$;

e) $Tl + 3HCl \rightarrow TlCl_3 + \frac{3}{2} H_2$,

$Tl + 6HNO_3 \rightarrow Tl(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$,

$3Tl + 4HNO_3 \rightarrow 3TlNO_3 + NO + 2H_2O$.

3.6.7. ŠARMINIŲ ŽEMIŲ METALŲ GRUPĖ

1. Paaiškinkite, kodėl berilio junginių savybės yra panašesnės į aliuminio junginių negu į magnio junginių savybes.

Sprendimas. Cheminių junginių panašumą daugiausia lemia elementų spindulio ir jo jonizacijos potencialo dydis. Beriliui ir aliuminiui galioja įstrižainės savybių panašumo principas. Berilis turi amfoteriškų savybių, kaip ir aliuminis. Berilio ir aliuminio oksidai lydosi aukštoje temperatūroje, abu elementai sudaro katijoninius ir anijoninius kompleksus.

2. Kodėl berilio ir magnio, taip pat šarminių žemių metalai (Ca, Sr, Ba, Ra) yra tankesni ir lydosi aukštesnėje temperatūroje negu šarminiai metalai?

Sprendimas. Antros A grupės elementų jonų spindulys yra mažesnis, o valentinių elektronų skaičius didesnis negu IA grupės elementų.

3. Kuri iš šių reakcijų schemų yra būdinga IIA grupės metalams:

a) $2M + O_2 \rightarrow 2MO$; b) $M + 2C \rightarrow MC_2$; c) $3M + N_2 \rightarrow M_3N_2$;
d) $M + H_2 \rightarrow MH_2$; e) $M + NaOH \rightarrow Na_2MO_2 + H_2$;
f) $M + F_2 \rightarrow MF_2$.

Sprendimas. Baris su deguonimi gali sudaryti peroksidą BaO_2. Berilis su anglimi gali sudaryti metaninį karbidą Be_2C, o magnis, be acetilenidinio MgC_2, dar gali sudaryti ir angliavandenilinį karbidą Mg_3C_2. Su vandeniliu berilis nereaguoja, o magnis sąveikauja dalyvaujant katalizatoriams dideliame slėgyje. Su šarmų lydalais reaguoja tik berilis.

4. Rūgštinių savybių turinčius elementų oksidus įprasta apibūdinti kietų oksidų MO galimybe sąveikauti su vandeniu, tirpalų vandenilio ir hidroksido jonais. Ar BeO–BaO oksidų eilėje yra toks oksidas, kuris gali sąveikauti su H_2O; H^+ ir HO^-?

Sprendimas. Su vandeniu ir vandenilio jonais gali sąveikauti CaO, SrO ir BaO; su vandenilio jonais sąveikauja magnis, o su vandenilio ir hidroksido jonais sąveikauja amfoterinis berilis.

5. Apsinuodijus rūgštimis naudojamas priešnuodis – magnio oksido vandeninė suspensija 15:1000 masės santykiu. Ar galima magnio oksido suspensiją pakeisti BeO ir BaO suspensijomis?

Sprendimas. Dėl toksiškumo BeO ir BaO suspensijos kaip rūgščių priešnuodžiai nevartojamos.

6. Parašykite bario peroksido reakcijų su rūgštimis, su vandeniu, su kalio jodidu, dalyvaujant druskos rūgščiai; su mangano(IV) oksidu lydant, su sidabro nitrato tirpalu lygtis.

Sprendimas.

$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2O_2 + BaSO_4$; $BaO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + Ba(OH)_2$;

$BaO_2 + 2KJ + 4HCl \rightarrow J_2 + BaCl_2 + 2KCl + 2H_2O$;

$BaO_2 + MnO_2 \rightarrow BaMnO_4$; $BaO_2 + 2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + O_2 + Ba(NO_3)_2$.

7. Ar galima šarminių žemių metalų hidroksidus gauti pakaitų reakcijomis su amoniaku?

Sprendimas. Berilio hidroksidas yra amfoterinis, magnio hidroksidas yra silpna bazė, o šarminių žemių metalų – kalcio, stroncio ir bario hidroksidai yra stiprūs šarmai. Amoniakas IIA grupės elementų hidroksidų negali nusodinti dėl nepakankamos HO^- jonų koncentracijos.

8. Kodėl amoniakas ne visada sudaro nuosėdas magnio chlorido tirpale, kai jame būna amonio chlorido?

Sprendimas. Esant tirpale didesnei amonio jono koncentracijai, pusiausvyra $NH_3 + HOH \leftrightarrow NH_4^+ + HO^-$ persistumia į kairę ir HO^- jonų koncentracija gali būti nepakankama, kad atitiktų $Mg(OH)_2$ tirpumo sandaugą.

9. Parašykite reakcijų lygtis: berilio druskų reakcijos su šarmų tirpalo pertekliumi; berilio fluorido reakcijos su šarminių metalų fluoridais; berilio karbonato reakcijos su šarminių metalų karbonatais.

Sprendimas.

$BeSO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] + Na_2SO_4$;

$BeF_2 + 2KF \rightarrow K_2[BeF_4]$; $BeCO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2[Be(CO_3)_2]$.

10. Į kalcio ir bario druskų vienodos koncentracijos vandeninius tirpalus lašinamas amonio sulfato tirpalas. Kokios druskos nuosėdos susidarys pirmiausia, jei kalcio ir bario sulfatų tirpumo sandaugos atitinkamai lygios $6{,}1 \cdot 10^{-5}$ ir $1{,}1 \cdot 10^{-10}$?

Sprendimas. Pradžioje susidarys $BaSO_4$ nuosėdos.

3.6.8. ŠARMINIŲ METALŲ GRUPĖ

1. Kodėl ličio ir jo junginių savybės ryškiai skiriasi nuo kitų tos grupės elementų savybių?

Sprendimas. Išskyrus litį, kitų šarminių metalų atomuose yra *d* elektronų orbitalės. Didelis ličio ir jo junginių savybių panašumas magniui susijęs su jų jonų spindulių ir jonizacijos potencialų dydžiais, o taip pat įstrižainės panašumo principu.

2. Kodėl šarminiai metalai iš jų junginių išskiriami ne cheminiais būdais, o elektrolizuojant išlydytus chloridus?

Sprendimas. Dėl mažo šarminių metalų jonizacijos potencialo ir laisvų metalų cheminio aktyvumo oro deguonies ir vandens poveikiams, taip pat dėl didelio neigiamųjų elektrodų standartinių potencialų, juos galima išgauti tik išlydytų chloridų elektrolize.

3. Kaip iš uždaros erdvės oro galima išvalyti CO ir CO_2 dujas? Parašykite reakcijų lygtis.

Sprendimas.

$$Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3; \qquad Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + ½O_2.$$

4. Parašykite reakcijų lygtis: a) natrio peroksido reakcijos su kalio jodidu rūgščiajame tirpale, su $Fe(OH)_2$ vandeninėje suspensijoje, su kalio permanganatu rūgščiajame tirpale; b) kalio superoksido reakcijos su sulfato rūgštimi, su anglies(IV) oksidu, su natrio sulfitu rūgščiajame tirpale, su kalio permanganatu rūgščiajame tirpale ir su vandenlio sulfidu vandenyje.

Sprendimas.

a) $Na_2O_2 + 2KJ + 2H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4 + J_2 + 2H_2O$;

$Na_2O_2 + 2Fe(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2NaOH$;

$5Na_2O_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$;

b) $2KO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + O_2 + H_2O_2$;

$2KO_2 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Na_2SO_4 + O_2 + H_2O$;

$5KO_2 + KMnO_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$;

$8KO_2 + 3H_2S \rightarrow 3K_2SO_4 + 2KOH + 2H_2O$.

5. Aprašykite sodos gamybos iš natrio sulfato būdus.

Sprendimas.

Leblano būdas: $Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$.
Solvė būdas: $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow 2NaCl + BaSO_4$;

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl;$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Dar galima taikyti tokius būdus: $Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + BaSO_4$;

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

6. Kaip pramoniniu būdu gaunamas potašas? Kodėl jo negalima gaminti sodos gamybos būdais?

Sprendimas. Sodos gamybos būdai netinka, nes $KHCO_3$ gerai tirpsta vandenyje.

3.6.9. SKANDŽIO (IIIB GRUPĖ) ŠEIMA

1. Parašykite reakcijų lygtis: a) skandžio reakcijos su sulfato rūgštimi; b) itrio reakcijos su druskos rūgštimi; c) lantano reakcijos atskirai su chloru, azotu ir vandeniu; d) lantano oksido reakcijos su amonio chlorido tirpalu.

Sprendimas.

a) $2\ Sc + 3H_2SO_4 \rightarrow Sc_2(SO_4)_3 + 3H_2$;

b) $Y + 3HCl \rightarrow YCl_3 + \frac{3}{2} H_2$;

c) $2La + 3Cl_2 \rightarrow 2LaCl_3$;

$2La + 3N_2 \rightarrow La_2N_3$;

$2La + 3H_2O \rightarrow La_2O_3 + 3H_2$;

d) $La_2O_3 + 6NH_4Cl \rightarrow 2LaCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$.

2. Ar gali oro deguonis sąveikauti su cerio(III) hidroksidu? Parašykite reakcijos lygtį.

Sprendimas.

$$4Ce(OH)_3 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Ce(OH)_4\ (CeO_2 \cdot nH_2O).$$

3. Parašykite reakcijų lygtis: a) iterbio(II) chlorido reakcijos su kalio hipochloritu rūgščiajame tirpale; b) cerio(IV) hidroksido reakcijos su kalio jodidu rūgščiajame tirpale; c) cerio(IV) sulfato reakcijos su vandenilio peroksidu.

Sprendimas.

a) $2YbCl_2 + KClO + 3H_2SO_4 \rightarrow Yb_2(SO_4)_3 + KCl + 4HCl + H_2O$;

b) $2Ce(OH)_4 + 2KJ + 4H_2SO_4 \rightarrow J_2 + Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$;

c) $2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2SO_4$.

◢ 4. Parašykite reakcijų lygtis: a) cerio(III) jonų reakcijos su sidabro(I) katijonais šarminiame tirpale; b) cerio oksido reakcijos su sulfito jonais rūgščiajame tirpale.
Sprendimas.

a) $Ce^{3+} + Ag^+ + 4HO^- \rightarrow CeO_2 + Ag + 2H_2O$;

b) $2CeO_2 + SO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2Ce^{3+} + SO_4^{2-} + 3H_2O$.

3.6.10. TITANO (IVB GRUPĖ) ŠEIMA

◢ 1. Kodėl cirkonis ir hafnis, turėdami mažus jonizacijos potencialus ir neigiamus elektrodų standartinius potencialus, kambario temperatūroje yra atsparūs korozijai?
Sprendimas. Dėl polinkio pasyvuotis susidaro apsauginė oksido plėvelė.

◢ 2. Kodėl labai sunku atskirti grynus cirkonį ir hafnį?
Sprendimas. Metalai chemiškai aktyvūs, o pačių metalų ir jų junginių savybės yra labai panašios.

◢ 3. Kodėl hafnis netirpsta stiprioje druskos rūgštyje, o gerai tirpsta vandenilio fluoride?
Sprendimas. Vandenilio fluorido tirpale susidaro vandenyje tirpus kompleksinis hafnio fluoridas.

◢ 4. Parašykite titano ir cirkonio metalų tirpimo šarmų tirpaluose reakcijas.
Sprendimas. Titanas tirpsta šarmų tirpaluose:

$Ti + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2TiO_3 + 2H_2$,

o cirkonis su šarmais sąveikauja tik lydale. Šarmų tirpaluose tirpsta susidarę titano sąveikos produktai.

◢ 5. Kaip paaiškinti didelę titano šeimos metalų cheminio ryšio energiją oksiduose ir halogeniduose?
Sprendimas. Tarp metalų ir deguonies bei halogenų atomų susidaro papildomi π tipo cheminiai ryšiai.

6. Kaip titano paviršiuje sudaryti vienalytį ploną titano oksido sluoksnį?

Sprendimas. Ant titano paviršiaus plonas TiO_2 sluoksnis susidaro kondensuojant ir termiškai skaidant titano organinius junginius arba titano paviršiuje atliekant titano junginių hidrolizę.

7. Kaip ištirpinti TiO_2 ir ZrO_2 oksidus? Parašykite reakcijų lygtis.

Sprendimas. Lydant oksidus su kalio pirosulfatu ir šarmu arba apdorojant oksidus HF rūgštimi.

8. Parašykite titano šeimos metalų tetrahalogenidų virsmo hidroksidais reakcijų lygtis.

Sprendimas.

$$MX_4 + (n+2)H_2O \rightarrow MO_2 \cdot nH_2O + 4HX;$$

$$MX_4 + 4NaOH + (n+2)H_2O \rightarrow MO_2 \cdot nH_2O + 4NaX;$$

$$MX_4 + 4NH_3 + (n+2)H_2O \rightarrow MO_2 \cdot nH_2O + 4NH_4Cl.$$

9. Kaip paaiškinti $MgTiO_3$ ir Mg_2TiO_4 patvarumą ir TiO_3^{2-} bei TiO_4^{4-} jonų nepatvarumą?

Sprendimas. Titanatai kietoje fazėje sudaro polimerinę struktūrą iš $[TiO_4]^{4-}$ tetraedrų.

10. Paaiškinkite $ZrCl_4$ stadijinę hidrolizę.

Sprendimas. Hidrolizės metu vyksta ne tik chlorido jonų pakaita HO^- jonais: susidaro $ZrOH^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$ ir t. t. jonai. Susidarę hidrokso jonai tarp savęs sąveikaudami sudaro daugiabranduolius kompleksus, o hidrolizės pabaigoje – $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

11. Atvirame inde esantis druskos rūgštimi parūgštintas violetinės spalvos $TiCl_3$ vandeninis tirpalas, ilgainiui nusidažo. Ar tokį tirpalą laikant sandariai uždarytą galima išvengti nusidažymo?

Sprendimas. Ore deguonis oksiduoja $TiCl_3$ druskos tirpalą. Tai lemia medžiagų redokso normaliniai potencialai:

$$Ti^{3+} + H_2O - e \rightarrow TiO^{2+} + 2H^+ \quad E^0 = 0{,}1 \text{ V};$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \quad E^0 = 1{,}23 \text{ V};$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad E^0 = -0{,}41 \text{ V}.$$

Tai rodo, kad oro deguonis gali oksiduoti Ti^{3+} katijonus, o vanduo tokios savybės neturi. Todėl titano(III) druskų tirpalus reikia laikyti sandariuose induose.

◢ 12. Labai kieti yra deimantas, silicio karbidas, boro nitridas. Kurie titano šeimos elementai gali sudaryti labai kietus junginius?

Sprendimas. Junginiai, turintys tetraedrinę struktūrą ir nepolinius kryptingus cheminius ryšius su IVA grupės *p* elementais (TiC, TiSi), yra labai kieti.

◢ 13. Parašykite reakcijų lygtis: a) kalcio hidrido reakcijos su titano(IV) oksidu; b) metalinio natrio reakcijos su kalio heksafluorozirkonatu(IV); c) reakcijos, vykstančios kaitinant titano dioksido ir anglies mišinį chloro atmosferoje; d) titano(III) chlorido reakcijos su deguonimi rūgščiajame tirpale; e) reakcijos, vykstančios kaitinant titano(IV) oksido ir bario karbonato mišinį.

Sprendimas.

a) $2CaH_2 + TiO_2 \rightarrow TiH_2 + H_2 + 2CaO$;

b) $K_2[ZrF_6] + 4Na \rightarrow Zr + 2KF + 4NaF$;

c) $TiO_2 + C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + CO_2$;

d) $4TiCl_3 + O_2 + 4HCl \rightarrow 4TiCl_4 + 2H_2O$;

e) $TiO_2 + BaCO_3 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$.

3.6.11. VANADŽIO (VB GRUPĖ) ŠEIMA

◢ 1. Kodėl vanadžio chemija yra įvairesnė ir sudėtingesnė negu kitų tos grupės elementų?

Sprendimas. Vanadžio (+2), (+3) ir (+4) junginiai yra gerokai patvaresni negu niobio ir tantalo junginiai.

◢ 2. Paaiškinkite vanadžio(II), vanadžio(IV) ir vanadilo VO^{2+} katijonų, bei vanadatų(IV) ir vanadatų(V) junginių vaidmenį chemijoje.

Sprendimas. Kambario temperatūros sąlygomis labai patvarūs yra vanadžio(IV) junginiai. Ypač patvarūs yra vanadilo VO^{2+} junginiai.

◢ 3. Palyginkite vanadžio(II) ir vanadžio(IV) junginių patvarumą tirpale.

Sprendimas. Vanadžio(II) katijonus vandeniniuose tirpaluos oksiduoja oro deguonis ir net vanduo. Vanadžio(IV) katijonai turi didelį poliarizuojamąjį poveikį ir pats vandeniniuose tirpaluose poliarizuojasi. Labai patvarūs vandeniniame tirpale yra VO^{2+} katijonai.

4. Parašykite reakcijos, kuri vyksta oksiduojant a) vanadilo sulfatą kalio permanganatu, b) vanadilo sulfatą kalio permanganatu šarminėje terpėje, c) vanadilo sulfatą koncentruota nitrato rūgštimi, lygtis.
Sprendimas.

$$10VOSO_4 + 2KMnO_4 + 7H_2O \xrightarrow{HNO_3} 5V_2O_5 + 2MnSO_4 + 2KHSO_4 + 6H_2SO_4;$$

$$VOSO_4 + KMnO_4 + 4KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KVO_3 + K_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$3VOSO_4 + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3VO_2NO_3 + NO + 3H_2SO_4.$$

5. Kaip paaiškinti mažą vanadžio(II) junginių patvarumą vandeniniuose tirpaluose?
Sprendimas. Vanadžio(II) junginius oro deguonis lengvai oksiduoja.

6. Parašykite reakcijų lygtis: a) amonio metavanadato(V) reakcijos su amonio sulfidu vandens tirpale; b) natrio ortovanadato(V) reakcijos su vandenilio peroksidu; c) natrio metavanadato(V) reakcijos su cinku druskos rūgšties tirpale.
Sprendimas.

a) $NH_4VO_3 + 4(NH_4)_2S + 3H_2O \rightarrow (NH_4)_3VS_4 + 6NH_3 \cdot H_2O;$

b) $Na_3VO_4 + H_2O_2 \rightarrow Na_3VO_5 + H_2O;$

c) $NaVO_3 + Zn + +HCl \rightarrow VCl_3 + ZnCl_2 + NaCl + 3H_2O;$

3.6.12. CHROMO (VIB GRUPĖ) ŠEIMA

1. Parašykite reakcijų lygtis: a) chromo reakcijos su praskiesta ir koncentruota sulfato rūgštimi; b) molibdeno reakcijos su koncentruota nitrato rūgštimi; c) volframo reakcijos su nitrato ir vandenilio fluorido rūgščių mišiniu.
Sprendimas.

a) $Cr + H_2SO_{4prask} \rightarrow CrSO_4 + H_2;$

$$2Cr + 6H_2SO_{4konc} \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O;$$

b) $Mo + 6HNO_3 \rightarrow H_2MoO_4 + 6NO_2 + 2H_2O;$

c) $W + 2HNO_3 + 8HF \rightarrow H_2[WF_8] + 2NO + 4H_2O.$

2. Kaip chromas reaguoja su oksidatorių ir šarmų mišiniais?

Sprendimas.

$Cr + 3KNO_3 + 2KOH \rightarrow K_2CrO_4 + 3KNO_2 + H_2O;$

$Cr + KClO_3 + 2KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O;$

$Cr + 3NaNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + CO_2.$

3. Parašykite reakcijų lygtis: chromo ir molibdeno trioksidų reakcijos vykstančios šildant su dujiniu vandenilio chloridu; reakcijos su koncentruotomis druskos rūgšties ir sulfato rūgšties tirpalais.
Sprendimas.

$CrO_3 + 2HCl_{(d)} \rightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O;$ $2CrO_3 + 12HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 6H_2O;$

$MoO_3 + 2HCl \rightarrow MoO_2Cl_2 + H_2O.$

4. Kodėl chromo(III) oksido hidrate gali būti skirtingas vandens molekulių skaičius? Kokia yra taisyklingos struktūros $Cr(OH)_3$ cheminė formulė?
Sprendimas. Chromo(III) katijono koordinacijos skaičius 6. Polimerinėse struktūrose tarp chromo katijonų gali būti tilteliniai $2HO^-$ ir O^{2-} ryšiai. Taisyklinga chromo hidroksido cheminė formulė $CrOOH \cdot H_2O$.

5. Grynas chromo(III) hidroksidas nusodinamas praskiestuose tirpaluose, naudojant nedidelės koncentracijos šarmo tirpalus. Ar galima nusodinti jį amoniako vandeniniu tirpalu?
Sprendimas. Reikia atsižvelgti į menkai tirpstančių bazinių druskų ir hidroksochromatų(III) susidarymą.

6. Kokį poveikį chromato, molibdato ir volframato jonų sudėčiai turi tirpalų pH? Kokioje terpėje gali egzistuoti CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{4-}$; MoO_4^{2-} ir $Mo_8O_{26}^{4-}$ anijonai? Paaiškinkite kokiomis pusiausvyros sąlygomis dimerinasi chromato(VI) anijonas?
Sprendimas. Monomeriniai anijonai egzistuoja šarminiuose tirpaluose. Tirpalus rūgštinant, vyksta anijonų polikondensacija, susidaro dimeri $M_2O_7^{2-}$, trimerai $M_3O_{10}^{2-}$ ir t. t. Rūgščiuosiuose tirpaluose susidaro polimeriniai $Mo_4O_{13}^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ ir net $Mo_8O_{26}^{8-}$ ir anijonai. Kondensuojasi volframato jonai ir sudaro $W_{12}O_{41}^{10-}$.

7. Palyginkite chromo(III) katijono redukcines savybes rūgštinėje ir šarminėje terpėje:
$[Cr(OH_2)_6]^{3+} + e \rightarrow [Cr(OH_2)_6]^{2+}$ $E^0 = -0{,}41$ V ir

$Cr(OH)_3 + e \rightarrow Cr(OH)_2 + OH^-$ $E^0 = -1{,}16$ V.

8. Kokioje terpėje oro deguonis oksiduos chromo(II) hidroksidą?

Sprendimas. Oro deguonis chromo(II) hidroksidą gali oksiduoti rūgštinėje ir šarminėje terpėje.

9. Rūgščiajame tirpale $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^0 = 1{,}33$ V, o šarminiame tirpale $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$ $E^0 = -0{,}13$ V. Kokią išvadą galima padaryti apie chromo(VI) oksidacines savybes?

Sprendimas. Šarminėje terpėje chromato anijonas neturi oksidacinių savybių.

10. Nustatykite reakcijų kryptį:

$2Cr^{3+} + 2NO_3^- + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2NO + 6H^+$ ir

$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$.

Sprendimas. Įvertinus jonų redokso potencialus, apskaičiuojama, kad pirmoji reakcija vyksta iš dešinės į kairę, o antroji – iš kairės į dešinę.

11. Kokios medžiagos nuosėdos susidaro, maišant kalio dichromato ir sidabro nitrato vandeninius tirpalus?

Sprendimas. Priklausomai nuo tirpalo rūgštiškumo gali susidaryti Ag_2CrO_4 arba $Ag_2Cr_2O_7$ druskų nuosėdos.

3.6.13. MANGANO(VII B GRUPĖ) GRUPĖ

1. Kodėl mangano šeimos elementų oksidacijos laipsnis halogenų atžvilgiu būna mažesnis negu deguonies atžvilgiu?

Sprendimas. To paties oksidacijos laipsnio chloridiniuose junginiuose būna daugiau atomų negu deguoniniuose junginiuose. Todėl tarp chloridų jonų atstūmimo jėgos būna didesnės. Esant didesniam elementų oksidacijos laipsniui, tai yra esminė patvarumo sąlyga.

2. Kokį poveikį reniui turi druskos, sulfato ir nitrato rūgštys.

Sprendimas. Koncentruotos sulfato ir nitrato rūgštys metalinį renį oksiduoja iki $HReO_4$.

3. Kodėl Mn_2O_7 negalima sintetinti iš elementų, jei jo susidarymo Gibso energija $\Delta G^0 = -544{,}2$ kJ/mol?

Sprendimas. Aukštesnėje temperatūroje Mn_2O_7 skyla.

4. Parašykite reakcijų lygtis: a) mangano(IV) oksido reakcijos su Bertoleto druska ir šarmu lydinyje; b) mangano(II) chlorido reakcijos su cinku ir kalio cianidu.
Sprendimas.

a) $3MnO_2 + KClO_3 + 6NaOH \rightarrow 3Na_2MnO_3 + KCl + 3H_2O$;

b) $Zn + 2MnCl_2 + 16KCN \rightarrow 2K_5[Mn(CN)_6] + K_2[Zn(CN)_4] + 4KCl$.

5. Nurodykite perchlorato, permanganato ir perrenato rūgščių bendras savybes.
Sprendimas. Sąlygoje nurodytos rūgštys yra stiprios. $HMnO_4$ ir $HReO_4$ grynos negautos. Jos lengvai skyla, turi stiprių oksidatorių savybių, gaunamos netiesioginiu būdu.

6. Koks reakcijos produktas susidarys, kai prie mangano(II) chlorido pridėsime šarmo perteklių ir kai šarmo trūks? Ar susidarys skirtingi reakcijos produktai, jeigu ji vyks ore ir inertinėje terpėje?
Sprendimas. Trūkstant šarmo susidarys mangano bazinis chloridas MnOHCl, esant šarmo pertekliui – $Mn(OH)_2$, o koncentruoto šarmo tirpale – $K_4[Mn(OH)_6]$. Šarminėje terpėje oro deguonis oksiduos mangano druskas iki MnOOH, $Mn_3O_4 \cdot nH_2O$ arba $MnO_2 \cdot nH_2O$.

7. Kodėl $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ kompleksas susidaro tik sąveikaujant sausam amoniakui su kieta mangano druska? Kas darosi tokią mangano(II) kompleksinę druską paveikus vandeniu?
Sprendimas. Vandens tirpale

$[Mn(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \rightarrow [Mn(OH_2)_6]^{2+} + 6NH_3$.

8. Kodėl sausi šarminių metalų manganatai (VI) yra patvarūs, o vandenyje skaidosi?
Sprendimas. Disproporcionuoja

$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 4HO^-$.

9. Parašykite kalio permanganato reakcijų su koncentruotomis druskos ir sulfato rūgštimis lygtis.
Sprendimas.

$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$,

$2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O.$

10. Remdamiesi medžiagų redokso potencialais, įvertinkite nurodytų reakcijų galimybę:

$MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + \ldots;$

$MnSO_4 + KClO_3 + H_2O \rightarrow HMnO_4 + \ldots;$

$MnSO_4 + Br_2 + H_2O \rightarrow HMnO_4 + \ldots..$

Sprendimas. Galima pirmoji reakcija.

11. Koks reakcijos produktas susidarys oksiduojant mangano(II) jonus rūgštinėje terpėje BrO_3^- jonais?
Sprendimas. MnO_2.

12. Kokius produktus – Cl_2, ClO^-, ClO_3^- ar ClO_4^- sudarys mangano(IV) oksidas, oksiduodamas Cl^- jonus?
Sprendimas. Rūgštinėje terpėje Cl_2.

3.6.14. GELEŽIES IR PLATINOS ŠEIMŲ METALAI

1. Kaip geležį, kobaltą ir nikelį veikia vandenilio dujos? Kokie procesai vyksta šiuose metaluose tirpstant vandenilio dujoms?
Sprendimas. Tirpdamas metaluose vandenilis disocijuoja į atomus ir sudaro M-H cheminius ryšius.

2. Kaip turi vykti $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ ir $Ni(OH)_2$ gavimo reakcijos, kad nuosėdos būtų neužterštos? Aprašykite gryno $Co(OH)_2$ gavimo metodiką.
Sprendimas. Reikia atsižvelgti į galimą susidariusių hidroksidų oksidaciją oro deguonimi, taip pat į bazinių druskų nuosėdų susidarymo galimybę.

3. Parašykite geležies(III), kobalto(III) ir nikelio(III) hidroksidų reakcijų su praskiestomis ir koncentruotomis druskos ir nitrato rūgštimis lygtis. Kurio elemento ši reakcija vyksta pagal schemą:

$$M_2O_3 \cdot nH_2O + HCl \rightarrow MCl_3 + H_2O,$$

$$M_2O_3 \cdot nH_2O + HNO_3 \rightarrow M(NO_3)_3 + H_2O?$$

Sprendimas. Kobalto(III) ir nikelio(III) hidroksidai koncentruotą druskos rūgštį oksiduoja iki Cl_2; reaguodami su nitrato rūgšimi ir praskiesta druskos rūgštimi, išskiria deguonį.

4. Parašykite reakcijų vykstančių šarminėje terpėje oksiduojant $Co(OH)_2$ natrio hipochloritu ir bromu, lygtis.
Sprendimas.

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O \rightarrow 2Co(OH)_3 + NaCl;$$

$$2Co(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH \rightarrow 2Co(OH)_3 + 2NaBr.$$

5. Kokios vyks reakcijos, jei į geležies(II), kobalto(II) ir nikelio(II) sulfato tirpalus pilsime ore amoniako tirpalo perteklių?
Sprendimas. Pradžioje susidarys $Fe(OH)_3$ nuosėdos. Kobalto(II) ir nikelio(II) sulfato tirpaluose susidarys $[M(NH_3)_6]^{2+}$.

6. Koks produktas susidarys praleidus chloro dujas pro labai pašarmintą $Fe(OH)_3$ suspensiją?
Sprendimas. Susidarys Na_2FeO_4.

7. Kaip gaunami natrio hidroksokobaltatai(II) ir natrio hidroksokobaltatai(III)? Kaip gauti bevandenius kobaltatus(III)?
Sprendimas. Natrio hidroksokobaltatas(II) $Na_4[Co(OH)_6]$ gaunamas apdorojant $Co(OH)_2$ karštu koncentruotu šarmo tirpalu. Tokiomis sąlygomis $Co_2O_3 \cdot nH_2O$ sudaro $Na_3[Co(OH)_6]$. Bevandenis kobaltatas(III) gaunamas kaitinant Co_2O_3 su metalų oksidais.

8. Kodėl anodine oksidacija gauta $Co_2(SO_4)_3$ druska yra nepatvari vandeniniuose tirpaluose? Ar galima druskos patvarumą padidinti, laikant jos tirpalą sandariai uždarytą ir inertinėmis sąlygomis?
Sprendimas. Kobalto(III) katijonai geba oksiduoti vandenį:

$$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+} \quad E^0 = 1{,}84 \text{ V ir}$$

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+ \quad E^0 = 1{,}23 \text{ V}.$$

9. Kurios druskos – geležies(II) ar geležies(III) geriau hidrolizuojasi vandeniniuose tirpaluose?
Sprendimas. Geriau hidrolizuojasi geležies(III) druskos. Susidaro baziniai geležies(III) katijonai, $Fe(OH)_3$ ir $[(OH_2)_4Fe(OH)_2Fe(OH_2)_4]^{4+}$ kompleksai.

10. Kokios cheminės reakcijos vyksta ore laikant $FeSO_4$ druskos tirpalą? Ar tokios reakcijos tinka ir kietai $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ druskai? Kaip apsaugoti feležies(II) druskų tirpalus nuo oksidacijos?

Sprendimas. Vyksta sąveika $4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4(FeOH)SO_4$. Parūgštinti tirpalai atsparūs oksidacijai.

11. Kodėl mėlynos spalvos bevandenis $CoCl_2$ sudrėkęs parausta?

Sprendimas. Bevandenėje druskoje kobalto(II) katijonai yra sujungti su chlorido anijonais, o hidratuotose druskose jie sudaro $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ kompleksus, turinčius būdingą rausvą spalvą.

12. Literatūroje geležies(III) chloridas užrašomas labai įvairiai. Kuri geležies(III) chlorido cheminė formulė yra tiksliausia?

Sprendimas. Esant artimai virimo temperatūrai, garuose susidaro Fe_2Cl_6 molekulės, o aukštesnėje temperatūroje $FeCl_3$ molekulės. Kieto pavidalo geležies(III) chloridas turi polimerinę sluoksninę struktūrą $(FeCl_3)_n$.Tos druskos kristalohidrato formulė yra $[Fe(OH_2)_6]Cl_3$.

13. Kokie produktai susidarys reaguojant $FeCl_2$ ir $FeCl_3$ su natrio sulfido tirpalu?

Sprendimas. Gali susidaryti FeS ir Fe_2S_3 druskų nuosėdos. Tačiau reikia atsižvelgti į tai, kad geležies sulfidai gali hidrolizuotis ir susidaryti hidroksidai.

14. Kodėl šarminių metalų sausi feratai yra patvarūs, o vandeniniuose tirpaluose lengvai skaidosi?

Sprendimas. $4FeO_4^{2-} + 10HOH \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3O_2 + 8HO^-$. Iš oro $Fe(OH)_3$ sujungiant CO_2 dujas, skilimo reakcija intensyvėja.

15. Parašykite reakcijų lygtis: a) geležies(II) sulfato reakcijos su kalio dichromatu rūgščiajame tirpale ir kalio bromatu rųgščiame tirpale; b) kalio heksacianoferato(II) reakcijos su kalio permanganatu rūgščiajame tirpale; c) kalio heksacianokobaltato(II) reakcijos su natrio hipochloritu vandeniniame tirpale.

Sprendimas.

a) $6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$;

$6FeSO_4 + KBrO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + KBr + 3H_2O$;

b) $5K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 5K_3[Fe(CN)_6] + MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$;

c) $2K_4[Co(CN)_6]+ NaClO + H_2O \rightarrow 2K_3[Co(CN)_6] + NaCl + 2KOH$.

16. Kodėl metalų oksidų, sodos ir oksidatorių mišinių nepatariama lydyti platinos induose?

Sprendimas. Šarmų aplinkoje platina 350 °C temperatūroje sąveikauja su oro deguonimi. Platina reaguoja su $KOH + KNO_3$, $K_2CO_3 + KNO_3$ $KOH + KClO_3$ ir $NaOH + Na_2O_2$ oksidaciniais mišiniais.

17. Parašykite reakcijų lygtis: a) platinos reakcijos su karališkojo vandens tirpalu; b) platinos fluorido(VI) reakcijos su deguonimi, su NO dujomis, su ksenono dujomis.

Sprendimas.

a) $3Pt + 12HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$;

b) $PtF_6 + O_2 \rightarrow O_2[PtF_6]$, $PtF_6 + NO \rightarrow NO[PtF_6]$, $PtF_6 + Xe \rightarrow Xe[PtF_6]$.

3.6.15. VARIO ŠEIMOS METALAI

1. Kuo pagrįstas neribotas sidabro ir aukso tirpumas vienas kitame?

Sprendimas. Metalų atomai turi panašius spindulius ir sudaro panašias kristalines gardeles su vienodu koordinaciniu skaičiumi 12.

2. Parašykite reakcijų, vykstančių, tirpstant auksui karališkojo vandens tirpale, esant druskos rūgšties pertekliui ir jos trūkumui, lygtis.

Sprendimas.

$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$,
$Au + 3HCl + HNO_3 \rightarrow AuCl_3 + 2H_2O$.

3. Kodėl ore laikomo vario paviršius pažaliuoja. Parašykite reakcijos lygtį.

Sprendimas.

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3.$$

4. Kodėl ore laikomi sidabriniai daiktai pajuoduoja?

Sprendimas. Paviršiuje vyksta reakcija:

$$4Ag + O_2 + 2H_2S \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O.$$

5. Kokia vyksta reakcija, variui lėtai tirpstant šarmų tirpale?

Sprendimas. Vyksta reakcija:

$$2Cu + O_2 + 4NaOH + 2H_2O \rightarrow 2Na_2[Cu(OH)_4].$$

6. Parašykite reakcijų, vykstančių a) kaitinant CuO 1000÷1100 °C temperatūroje, sąveikaujant CuO ir amonio chloridui, sidabro oksidui sąveikaujant su vandenilio peroksidu; b) sąveikaujant Au_2O_3 su vandenilio peroksidu, su vandenilio jodidu, su kalio šarmo tirpalu, lygtis.
Sprendimas.

a) $CuO \rightarrow Cu_2O + \frac{1}{2} O_2$;

$3CuO + 2NH_4Cl \rightarrow 3Cu + N_2 + 2HCl + 3H_2O$;

$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + O_2 + H_2O$;

b) $Au_2O_3 + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au + 3O_2 + 3H_2O$;

$Au_2O_3 + 6HJ \rightarrow 2Au + 3J_2 + 3H_2O$;

$Au_2O_3 + KOH + 3H_2O \rightarrow 2K[Au(OH)_4]$.

7. Parašykite reakcijų lygtis: a) vario(II) hidroksido reakcijos su kalio hipochloritu šarme, su alavo(II) chloridu šarme, su kalio cianidu; b) aukso(III) hidroksido reakcijos su vandenilio peroksidu, su fosforitine rūgštimi.
Sprendimas.

a) $2Cu(OH)_2 + KClO + 2KOH \rightarrow 2KCuO_2 + KCl + 3H_2O$;
$2Cu(OH)_2 + SnCl_2 + 4KOH \rightarrow Cu_2O + K_2[Sn(OH)_6] + 2KCl + H_2O$;

$2Cu(OH)_2 + 6KCN \rightarrow 2K[Cu(CN)_2] + (CN)_2 + 4KOH$;

b) $2Au(OH)_3 + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au + 3O_2 + 6H_2O$;

$2Au(OH)_3 + 3H_3PO_3 \rightarrow 2Au + 3H_3PO_4 + 3H_2O$.

8. Sidabro veidrodžiui pagaminti naudojamas sidabro nitratas, amoniakas, formaldehidas arba gliukozė. Parašykite vykstančių reakcijų lygtis.
Sprendimas.

$$4AgNO_3 + HCHO + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 4Ag + 4NH_4NO_3 + CO_2.$$

9. Kaip nitrato rūgštis veikia Cu_2S ir CuS? Parašykite reakcijų, vykstančių karštai nitrato rūgščiai reguojant su Cu_2S ir CuS lygtis.

Sprendimas.

$Cu_2S + 12HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + CuSO_4 + 10NO_2 + 6H_2O;$

$CuS + 8HNO_3 \rightarrow CuSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O,$

$Cu_2S + 14HNO_3 \rightarrow 2Cu(NO_3)_2 + 10NO_2 + 6H_2O + H_2SO_4;$

$CuS + 10HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 8NO_2 + 4H_2O + H_2SO_4.$

10. Kodėl $[Ag(NH_3)_2]Cl$ veikiant nitrato rūgštimi iškrinta nuosėdos?

Sprendimas. Rūgščiajame tirpale suyra kompleksinis jonas ir vyksta amoniako jungimosi ir AgCl susidarymo reakcijos:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+,$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl.$$

3.6.16. CINKO ŠEIMA

1. Parašykite reakcijų, vykstančių cinko(II) oksidui sąveikaujant su a) sieros rūgštimi; b) su kalio šarmu tirpale; c) su kalio šarmu lydant, lygtis.

Sprendimas.

a) $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O;$

b) $ZnO + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4];$

c) $ZnO + 2KOH \xrightarrow{t^0} K_2ZnO_2 + H_2O.$

2. Parašykite galimas cinko reakcijų lygtis su sieros rūgštimi.

Sprendimas.

$Zn + H_2SO_{4pr} \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow;$

$Zn + 2H_2SO_{4konc} \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$

$3Zn + 4H_2SO_{4konc} \rightarrow 3ZnSO_4 + S + 4H_2O;$

$4Zn + 5H_2SO_{4konc} \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S + 3H_2O.$

3. Parašykite reakcijų, kuriose susidaro Hg(I) ir Hg(II) junginiai, lygtis.

Sprendimas.

$3Hg + 8HNO_{3pr} \rightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$

$6Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$

4. Kiek gyvsidabrio ir SO_2 dujų (n.s.) išsiskirs perdirbus 1 kg 40 % grynumo cinoberio HgS?

Sprendimas. Gryno HgS rūdoje yra $1000 \cdot 0{,}4 = 400$ g.

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2.$$

$M_{HgS} = 232{,}6$; $M_{Hg} = 200{,}6$.

Iš 232,6 HgS gaunama 200,6 g Hg

400 – x x = 345 g Hg

Iš 232,6 HgS išskiria 22,4 l SO_2

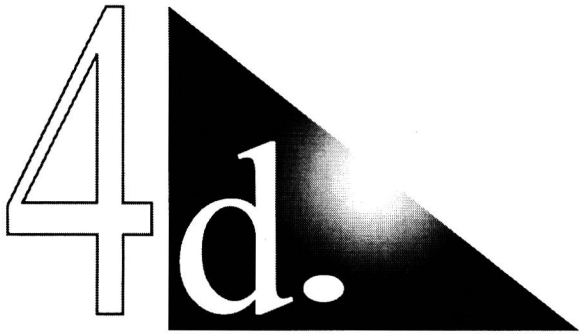
400 – x x = 38,5 l SO_2.

5. Parašykite $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$ ir $K_2[HgI_4]$ susidarymo lygtis.

Sprendimas.

$Zn(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_6](OH)_2$;

$HgI_2 + 2KJ \rightarrow K_2[HgI_4]$.



UŽDUOTYS

4.1. PAGRINDINĖS CHEMIJOS SĄVOKOS IR DĖSNIAI

1. Pateikite medžiagų chemines formules: a) granito, gamtinės akmens druskos, acto, etilo alkoholio, aukso grynuolio; b) kreidos miltelių, gamtinio gipso, sieros kristalų, ozono, vandens ledo; c) gabaliuko negesintų kalkių, kalio alūno, anglies(IV) oksido, geležies plokštelės.
2. Kuo panašios ir kokiomis savybėmis skiriasi šios medžiagos: cukrus ir kreida, vanduo ir etilo alkoholis, natrio chloridas ir krakmolas.
3. Pateikite bespalvių, baltų ir spalvotų, skaidrių ir neskaidrių medžiagų pavyzdžių.
4. Pateikite dujinių, skystų, kietų, kvapių ir nekvapių medžiagų pavyzdžių.
5. Pateikite vandenyje tirpstančių, mažai vandenyje tirpstančių, beveik netirpstančių vandenyje medžiagų pavyzdžių.
6. Pateikite degių ir nedegių medžiagų pavyzdžių.
7. Pateikite vieninių ir sudėtinių medžiagų pavyzdžių ir nurodykite jų fizikines ir chemines savybes.
8. Paaiškinkite reiškinių prigimtį: a) žalių apnašų susidarymą vario paviršiuje; b) geležies plokštelės rūdijimą; c) metalų išsilydymą; d) cukraus suanglėjimą kaitinant; e) šerkšno susidarymą; f) pieno rūgimą.
9. Kurie iš šių reiškinių yra cheminiai: a) kaitinamos platinos vielos švytėjimas; b) kaitinamo vario pajuodimas; c) vynuogių vyno fermentacija; d) oro skystėjimas.
10. Ar lygiavertės yra medžiagos grynumo ir homogeniškumo sąvokos?
11. Kokiais būdais galima išskirti medžiagas: a) natrio chloridą iš jo vandeninio tirpalo; b) etilo alkoholį iš vandeninio tirpalo; c) geležies miltelius iš medžio pjuvenų; d) vandenį iš kvarcinio smėlio ir kreidos.
12. Kuo skysčio garinimas skiriasi nuo skysčio distiliavimo?
13. Kaip vadinama grūstuve trinamo gyvsidabrio sąveika su siera, kai susidaro juodos spalvos gyvsidabrio sulfido medžiaga? Parašykite reakcijos lygtį molekuliniu ir joniniu pavidalu.
14. Kokiam cheminių reakcijų tipui priskiriamas kalio nitrato terminis skilimas kaitinant? Parašykite reakcijos lygtį molekuliniu ir joniniu pavidalu.
15. Kokiam reakcijų tipui priskiriama vario vielos sąveika su sidabro nitrato vandeniniu tirpalu? Parašykite reakcijos lygtį molekuliniu ir joniniu pavidalu.
16. Kokiam reakcijų tipui priskiriama vario sulfato tirpalo sąveika su natrio šarmu? Parašykite reakcijos lygtį molekuliniu ir joniniu pavidalu.

17. Kokiam reakcijų tipui priskiriama druskos rūgšties tirpalo sąveika su natrio šarmu? Parašykite reakcijos lygtį molekuliniu ir joniniu pavidalu.
18. Kokiam reakcijų tipui priskiriama natrio sulfato ir bario chlorido tirpalų sąveika? Parašykite reakcijos lygtį molekuliniu ir joniniu pavidalu.
19. Kokiam reakcijų tipui priskiriama amonio chlorido reakcija su vandeniu? Parašykite reakcijos lygtį molekuliniu ir joniniu pavidalu.
20. Kokiam reakcijų tipui priskiriama geležies(II) sulfato reakcija su kalio permanganatu ir sulfato rūgštimi tirpale? Parašykite reakcijos lygtį joniniu-elektroniniu būdu.
21. Ar lygiavertės sąvokos: a) gryna vieninė medžiaga ir homogeninė medžiaga; b) gryna sudėtinė medžiaga ir homogeninė medžiaga; c) mišinys ir homogeninė medžiaga. Pateikite pavyzdžių.
22. Kaip nustatyti, ar medžiaga yra vieninė, ar sudėtinė? Kaip nustatyti, kad gyvsidabrio oksidas yra sudėtinė medžiaga?
23. Atlikite bandymus: a) stove įtvirtintame mėgintuvėlyje kaitinkite amonio dichromatą; b) mėgintuvėlyje esantį kreidos gabaliuką paveikite acto rūgšties tirpalu, o išsiskyrusias dujas surinkite kalkių vandenyje; c) atskirkite vario ir geležies drožles; d) dalomuoju piltuvu atskirkite vandens ir benzolo skysčius.
24. Krosnyje degant malkoms, lieka nedaug pelenų. Ar tai neprieštarauja medžiagų tvermės dėsniui?
25. Ar didelio augalo išaugimas iš mažos sėklos neprieštarauja medžiagų tvermės dėsniui?
26. Kaitinant aukštesnėje kaip 200 °C temperatūroje 11,1 g malachito $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$, gauta 8 g CuO, 2,2 g CO_2 dujų. Apskaičiuokite išgaravusio vandens masę.
27. Kiek gyvsidabrio oksido HgO buvo kaitinama, jei gauta 2,01 g gyvsidabrio ir 0,16 g deguonies?
28. Ore kaitinamos 2 g masės vario plokštelės masė padidėjo iki 2,5 g. Kiek deguonies prisijungė prie vario plokštelės?
29. Geležies sulfidas susidaro reaguojant geležies ir sieros milteliams masės santykiu 7 : 4. Kiek gramų sieros prisijungia prie 112 g geležies?
30. Šildant mėgintuvėlyje 28 g geležies ir 16 g sieros miltelių mišinį, mėgintuvėlis susprogo ir dalis sieros sudegė. Išanalizavus likusį reakcijos mišinio kiekį, rasta 3,5 g nesureagavusios geležies. Apskaičiuokite, kiek gramų sieros sudegė.
31. Degdama siera su deguonimi reaguoja masės santykiu 1 : 1. Kiek uždarame inde sumažėjo deguonies tūris (litro deguonies masė 1,43 g), degant 4 g sieros?

32. Degdama anglis reaguoja su deguonimi masės santykiu 3 : 8. Uždaroje erdvėje, turinčioje 200 g oro, buvo sudeginti 6 g anglies. Keliais gramais sumažėjo oro masė? Į susidariusio anglies(IV) oksido masę neatsižvelkite.
33. Kaitinant 8 g sieros ir 15 g geležies mišinį gautas akytas sukepęs lydinys. Lydinį ataušinus ir sugrūdus, nesureagavusi geležis buvo atskirta magnetu. Kiek geležies buvo atskirta?

4.2. ATOMINĖ-MOLEKULINĖ TEORIJA

1. Kaip atominės-molekulinės teorijos požiūriu paaiškinti: a) šildomų kūnų tūrio padidėjimą; b) šaldomų kūnų tūrio sumažėjimą; c) slegiamų dujų suskystėjimą; d) medžiagų kvapų sklidimą ore; e) medžiagų tirpimą vandenyje?
2. Atominės-molekulinės teorijos požiūriu paaiškinkite natrio chlorido druskos tirpimą vandenyje.
3. Kodėl dujas reikia laikyti uždarame inde?
4. Ar yra skirtumas tarp atomo masės ir atominės masės sąvokų? Ką vadiname elementų atomine mase?
5. Cinko atominė masė lygi 65,37. Ką tai reiškia? Kodėl elementų atominės masės nėra sveikieji skaičiai?
6. Anglies(IV) okside 16 masės dalių deguonies tenka 6 masės dalys anglies. Apskaičiuokite deguonies atominę masę.
7. Apskaičiuokite negesintų kalkių, silicio(IV) oksido, gyvsidabrio dichlorido, kalcito $CaCO_3$, gipso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ molekulines mases.

4.3. CHEMINIAI SIMBOLIAI IR FORMULĖS

1. Kaip cheminiais ženklais yra žymimos: a) azoto, deguonies, neono molekulės; b) trijų deguonies atomų ir dviejų vandenilio atomų molekulės; c) vandens, amoniako, tretinio kalcio fosfato molekulės?
2. Kuo skiriasi parašymai: a) H_2 ir 2H; b) 6H ir $3H_2$; c) $5N_2$ ir 10N?
3. Pavadinkite junginius ir paaiškinkite, ką reiškia parašymai: a) S, 2Mg, H_2O, H_2SO_4; b) 4H, $3H_2$, FeS, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; c) 6CuO, HNO_3, $Ca(OH)_2$, $Ca(HCO_3)_2$.
4. Kaip vadinami binariniai junginiai, okso- ir kompleksiniai junginiai? Pateikite tokių junginių pavyzdžių ir juos pavadinkite.
5. Parašykite šių junginių formules: natrio chlorido, geležies(III) sulfato, tetrafosforo dekaoksido, švino(II) nitrato, tetraamoniakovario(II) sulfato.

6. Pavadinkite šiuos junginius: $NaNO_3$, Cu_2O, K_2CO_3, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, NaOH, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$.
7. Apskaičiuokite pateiktų junginių molekulines mases: H_2SO_4, FeS, Al_2S_3, $Fe(OH)_2$, H_2CO_3, NaOH, Pb_3O_4, $Na_2B_4O_7$, $Al_2(SO_4)_3$. Pavadinkite šiuos junginius.
8. Kokią masę turi: 3 moliai deguonies, 5 moliai anglies, 10 molių magnio, 0,25 molio sieros?
9. Kokia molio dalį sudaro: 6 g deguonies, 0,5 g vandenilio, 12 g magnio, 12,2 g geležies?
10. Kiek molių arba kokią molio dalį sudaro: 23 g natrio chlorido, 54 g gyvsidabrio(II) oksido, 36 g vandens, 4,4 g anglies(IV) oksido?
11. Apskaičiuokite molekulines mases: hematito Fe_2O_3, magnezito $MgCO_3$, kristalinės sodos $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, dihidračio gipso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kasiterito SnO_2, kalcito $CaCO_3$.
12. Kiek milimolių sudaro: 40 mg natrio hidroksido, 63 mg nitrato rūgšties, 100 mg kreidos $CaCO_3$?
13. Kiek molių yra litre vandens? Kiek molių yra kilograme natrio chlorido?
14. Kiek kartų vienos medžiagos molio masė yra sunkesnė už kitos: a) vandens ir azoto(II) oksido; b) kreidos $CaCO_3$ ir gyvsidabrio(II) oksido; c) natrio hidroksido ir kalio hidroksido?
15. Kokiais masių santykiais yra susijungę elementai junginiuose: a) magnis ir deguonis magnio okside; b) sidabras ir siera sidabro sulfide; c) natris, deguonis ir vandenilis natrio hidrokside?
16. Apskaičiuokite elementų procentinį kiekį medžiagose: a) vandenilio – gesintose kalkėse, druskos rūgštyje ir metane; b) deguonies – vario(II) okside, gyvsidabrio(II) okside, geležies(III) okside; c) sieros – vandenilio sulfide, sulfato rūgštyje.
17. Kuris iš šių junginių turi daugiausia kalio: kalio chloridas, kalio nitratas, kalio karbonatas ar kalio dichromatas?
18. Kuri geležies rūda yra turtingiausia geležies: hematitas Fe_2O_3, viustitas FeO, magnetitas $FeO \cdot Fe_2O_3$, limonitas $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, sideritas $FeCO_3$, jei šios rūdos turi po 10 % priemaišų?
19. Techninio aliuminio(III) chlorido grynumas 95 %. Apskaičiuokite chloro masės kiekį viename kilograme techninio aliuminio chlorido.
20. Gamtinio magnio sulfato grynumas 80 %. Kiek magnio yra viename kilograme jo gamtinio sulfato?
21. Kurią masės dalį sudaro azotas viename kilograme natrio salietros, amonio salietros ir $Ca(CN)_2$?

22. Kiek gryno fosforo yra: a) viename kilograme kaulų miltų, turinčių 88 % $Ca_3(PO_4)_2$; b) dviejuose kilogramuose apatito, turinčio 75 % $Ca_5F(PO_4)_3$; c) pusėje kilogramo dvigubojo superfosfato, turinčio 92 % $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$?
23. Apskaičiuokite elementų procentinį kiekį junginiuose: KOH, H_2CO_3, H_2SO_4, $CrCl_3$, $CaSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, Na_2CO_3, $CaCO_3$.
24. Kokiame sieros(IV) oksido kiekyje yra: a) 4 g sieros; b) 8 g deguonies?
25. Kokiame kalio chlorato $KClO_3$ kiekyje yra: a) 15,6 g kalio; b) 17,7 g chloro; c) 14,4 g deguonies?
26. Kokiame aliuminio sulfato kiekyje yra: a) 10,8 g aliuminio; b) 2,4 g sieros; c) 1,92 g deguonies?
27. Kokiame kiekyje kalcio tretinio fosfato $Ca_3(PO_4)_2$ yra: a) 6 g kalcio; b) 18,6 g fosforo; c) 8 g deguonies?
28. Gamtinio hematito 120 g masėje yra 70 g grynos geležies. Kurią masės dalį sudaro hematito priemaišos?
29. Kiek gramų azoto yra pusėje molio amoniako, azoto(I) oksido, nitrato rūgšties?
30. Kiek gramų anglies yra viename kilograme kreidos $CaCO_3$, magnezito, siderito, jei jų grynumas sudaro 80 %?

4.4. CHEMINĖS LYGTYS

1. Pavadinkite čia nurodytų reakcijų tipą. Parinkite reakcijų koeficientus ir parašykite, kurių galima, reakcijų lygtis joniniu ir joniniu-elektroniniu pavidalu:

$Cu + O_2 \rightarrow CuO$; $HgO \rightarrow Hg + O_2$; $NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$;

$CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$;

$NaCN + HOH \leftrightarrow HCN + NaOH$; $CuSO_4 + HOH \leftrightarrow (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4$;

$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$. $CaCO_3 + HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$;

$FeCl_2 + KOH \rightarrow Fe(OH)_2 + KCl$; $Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$;

$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$;

$AgNO_3 + Cu \rightarrow Ag + Cu(NO_3)_2$; $Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$.

2. Parašykite reakcijų lygtis: a) magnio degimo; b) vario degimo chloro atmosferoje.
3. Kiek sieros oksido galima gauti sudegus 10 g sieros?

4. Kiek reikia paimti malachito $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$, kad jam suskilus susidarytų: a) 0,5 molio vario oksido; b) 0,2 molio vandens; c) 224 ml anglies(IV) oksido?
5. Iš kokio vario sulfato druskos kiekio, veikiant geležies milteliais, galima gauti 12,8 g vario?

4.5. ELEMENTŲ OKSIDACIJOS JUNGINIUOSE LAIPSNIS

1. Koks yra bromo, anglies, azoto, sieros oksidacijos vandenilio bromide, metane, amoniake, sulfato rūgštyje laipsnis?
2. Nustatykite elementų junginių Cl_2O_7, $KMnO_4$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$ oksidacijos laipsnius.
3. Parašykite junginių $Ca(HCO_3)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaHPO_4$ grafines formules.
4. Parašykite oksorūgščių H_3BO_3, H_2CO_3, H_4SiO_4, HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4 grafines formules.
5. Parašykite oksidų Al_2O_3, N_2O_5, Cl_2O_7, P_4O_{10}, B_2O_3, V_2O_5 grafines formules.

4.6. ATOMŲ ELEKTRONŲ APVALKALAI

1. Parašykite kalio ${}_{19}K$, titano ${}_{22}Ti$, stroncio ${}_{38}Sr$ atomų elektronines ir elektronografines lygtis.
2. Kiek protonų ir neutronų yra alavo ${}^{118}_{50}Sn$, bario ${}^{137}_{56}Ba$, urano ${}^{238}_{92}U$ atomuose?
3. Parašykite elektronines elementų atomų jonizacijos lygtis: a) iš natrio atomo susidarant Na^+, b) iš fluoro atomo susidarant F^-; c) iš deguonies atomo susidarant O^{2-}; d) iš aliuminio atomo susidarant Al^{3+}.
4. Parašykite elektronines ir elektronografines elementų atomų elektronų formules: a) silicio ${}_{14}Si$; b) chloro ${}_{17}Cl$; c) ${}_{20}Ca$ susižadinimo lygtis.
5. Kokie gali būti elementų atomų: a) fluoro ${}_9F$; b) sieros ${}_{16}S$; c) chloro ${}_{17}Cl$; d) deguonies ${}_8O$ oksidacijos laipsniai ?

4.7. CHEMINIŲ ELEMENTŲ PERIODINIS DĖSNIS

1. Pavadinkite elementus, kurie pradeda ir baigia elementų periodus, ir parašykite jų simbolius.
2. Paaiškinkite, kodėl tipiškiausias metalas yra litis, bet ne cezis, o tipiškiausias nemetalas yra fluoras.

3. Kokiais principais ir taisyklėmis remiasi elektronų išsidėstymo daugiaelektroniuose atomuose nuoseklumas?
4. Kuo remiantis metalai skirstomi į labai aktyvius, aktyvius ir pasyvius? Kaip kinta šių metalų grupių elektrodų standartiniai potencialai?
5. Fluoras elementus oksiduoja iki jų galimo aukščiausio oksidacijos laipsnio. Nemetalai ir metaloidai sudaro dujinius fluoridus. Parašykite arseno, azoto, telūro, anglies, silicio fluoridų chemines formules.
6. Didėjant elementų joniniam potencialui, stiprėja jų oksidų ir hidroksidų rūgštinės savybės. Paaiškinkite, kodėl MgO ir $Mg(OH)_2$ baziškumas yra mažesnis negu CaO ir $Ca(OH)_2$. Kuris iš hidroksidų – $Fe(OH)_2$ ar $Fe(OH)_3$ yra stipresnė bazė? Kuri iš rūgščių – H_3AsO_3 ar H_3AsO_4 yra stipresnė rūgštis?
7. Kaip paaiškinti grupės elementų rūgščių HNO_3, H_3PO_4, H_3AsO_4, $H[Sb(OH)_6]$, $H[Bi(OH)_6]$ struktūros kitimą?
8. Parašykite elektronų išsidėstymo elementų atomuose elektronines ir elektronografines lygtis: a) $_4Be$, $_7N$, $_9F$; b) $_{19}K$, $_{23}V$, $_{26}Fe$, $_{50}Sn$; c) $_{56}Ba$, $_{73}Ta$, $_{76}Os$, $_{80}Hg$; d) $_{20}Ca$, $_{40}Zr$, $_{47}Ag$, $_{52}Te$.
9. Apskaičiuokite protonų ir neutronų skaičių $_{38}Sr$, $_{42}Mo$, $_{79}Au$, $_{92}U$ elementų atomuose.
10. Remdamiesi vario, boro, arseno, telūro vieta elementų periodinėje sistema, nurodykite: a) elektronų skaičių ir išsidėstymą atomuose (elektroninėmis ir elektronografinėmis lygtimis); b) atomų branduolio krūvius; c) valentinių elektronų skaičių; d) šių elementų atomų galimus oksidacijos laipsnius jų oksiduose, hidroksiduose ir rūgštyse.

4.8. VANDUO IR VANDENINIAI TIRPALAI

1. Bertoleto druskos (kalio chlorato $KClO_3$) tirpumas 50 °C temperatūros vandenyje yra 20 g. Kiek gramų šios druskos ištirps 500 gramų vandens?
2. Medicinoje į veną leidžiamas 0,9 % natrio chlorido (fiziologinis) tirpalas. Kiek druskos ir vandens reikia 2 kg tokio tirpalo pagaminti?
3. Kiek gramų medžiagos ir vandens reikia sunaudoti a) 100 g 5 %; b) 250 g 10 %; c) 0,5 kg 15 %; d) 1,2 kg 6 % tirpalų pagaminti?
4. Kam lygi tirpalo, gauto ištirpinus a) 90 g medžiagos 180 ml vandens; b) 50 g 200 ml vandens; c) 80 g 240 ml vandens, procentinė koncentracija?
5. Augalams apsaugoti nuo bakterijų naudojamas $BaCl_2$ tirpalas, gautas ištirpinus dviejuose litruose vandens 50 g medžiagos. Kokia tirpalo procentinė koncentracija?

6. Kiek cukraus yra: a) 1 kg 20 % tirpalo; b) 0,5 kg 15 % tirpalo; c) 200 g 0,5 % tirpalo?
7. Dviejuose litruose vandens yra ištirpinta: a) 140 g medžiagos; b) 90 g medžiagos; c) 420 g medžiagos. Kokia yra atskirai ir kartu paimtų šių medžiagų procentinė koncentracija?
8. Nuo grybelių augalai saugomi 0,8 % vario(II) sulfato tirpalu. Kiek tokios koncentracijos vario sulfato tirpalo galima pagaminti iš 400 g druskos?
9. Kiek jodo tinktūros (10 % tirpalo etilo alkoholyje) galima pagaminti iš 300 g jodo? Kiek tam reikės alkoholio?
10. Į 120 g 28 % vandeninio tirpalo įpilta 216 ml vandens. Kokia praskiesto tirpalo procentinė koncentracija?
11. Iš 150 g 12 % tirpalo išgarinta 50 ml vandens. Kokia gauto tirpalo procentinė koncentracija?
12. Kam lygios tirpalų molinės koncentracijos, kai litre tirpalo yra: a) 175,5 g NaCl; b) 49 g H_2SO_4; c) 10 g NaOH; d) 40 g $CuSO_4$; e) 94,5 g HNO_3?
13. Kokia yra 95 % sulfato rūgšties tirpalo (ρ = 1,840 g/cm^3) molinė koncentracija?
14. Kiek mililitrų 95 % H_2SO_4 tirpalo (ρ = 1,840 g/cm^3) reikia paimti, norint pagaminti 250 ml 0,5 moliarinio tirpalo?
15. Kiek mililitrų 38 % druskos rūgšties tirpalo (ρ = 1,19 g/cm^3), reikia paimti, norint pagaminti 500 ml 1,5 moliarinio tirpalo?
16. Apskaičiuokite procentinį kristalizacinio vandens kiekį šiuose kristalohidratuose: a) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; c) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; d) $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; e) $FeSO_4.7H_2O$.
17. Kiek gramų kristalizacinio vandens pasišalina, kaitinant: a) 8 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; b) 4 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; c) 0,5 kg kristalinės sodos $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$?
18. Kiek sumažėjo druskų masė, kaitinant kristalohidratus: a) 16 g gipso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; b) 42 g Glauberio druskos $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; c) 80 g kalio-aliuminio alūno $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$?
19. Kokiais masės santykiais reikia sumaišyti 80 % ir 14 % nitrato rūgšties tirpalus norint gauti 50 % koncentracijos tirpalą?
20. Kiek vandens reikia įpilti į 150 ml 20 % druskos rūgšties tirpalo (ρ = 1,100 g/cm^3), norint gauti 10 % koncentracijos (ρ = 1,05 g/cm^3) tirpalą?
21. Kokį tūrį 93 % sulfato rūgšties (ρ = 1,83 g/cm^3) tirpalo reikia paimti, norint pagaminti 8 litrus 23 % akumuliatorinės rūgšties tirpalo (ρ = 1,28 g/cm^3)?

22. Kiek gramų vario kuporoso $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ druskos reikia paimti norint pagaminti 250 g 8 % tirpalo?
23. Kiek 4 % tirpalo galima pagaminti iš 27,8 g geležies kuporoso $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ druskos? Kiek tam tikslui reikia paimti vandens?
24. Apskaičiuokite deguonies tūrį (yra apie 20 % tūrio) viename kubiniame metre oro.
25. Kaitinant 200 g Bertoleto druskos $KClO_3$, gauta 96 g deguonies. Koks procentas druskos buvo termiškai suskaldytas?
26. Koks tūris vandenilio ir deguonies susidaro standartinėmis sąlygomis (st. sąl.) elektrolizuojant 100 g vandens?
27. Skaidantis moliui kalio salietros, susidaro vienas molis kalio nitrito KNO_2 ir pusė molio deguonies. Kokį deguonies tūrį (st. sąl.) galima gauti termiškai skaidant 1,01 g kalio nitrato?
28. Kokį vandenilio tūrį (st. sąl.) galima gauti: a) paveikus rūgščių tirpalus 0,65 g cinko; b) elektrolizuojant 0,18 g vandens; c) vandeniui reaguojant su 0,54 g magnio miltelių; d) tirpstant vandenyje 0,23 g natrio?
29. Kokį deguonies tūrį (st. sąl.) galima gauti: a) distiliuojant 0,5 kg suskystinto oro; b) termiškai skaidant 0,436 kg HgO; c) termiškai skaidant 0,101 kg KNO_3; d) termiškai skaidant 0,158 g kalio permanganato $KMnO_4$ tokia reakcija:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2?$$

30. Kiek gramų vario oksido CuO gali redukuoti a) 3 g; b) 2,5 molio; c) 4,48 litro (st. sąl.) vandenilio?
31. Kiek gramų sulfato rūgšties turi reaguoti su bario peroksidu, kad susidarytų a) 68 g; b) 3 moliai vandenilio peroksido?

4.9. NEORGANINIŲ JUNGINIŲ KLASĖS

1. Apskaičiuokite elementų oksidacijos N_2O, Cr_2O_3, SnO_2, P_4O_{10}, N_2O_5, Cl_2O_7 oksiduose laipsnius.
2. Apskaičiuokite CO, Cu_2O, N_2O_5, MnO_2, PbO_2 elementų procentinius kiekius.
3. Kokius žinote oksidų gavimo būdus? Parašykite reakcijų lygtis.
4. Kaolino cheminė formulė $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$. Apskaičiuokite kaolino elementų procentinį kiekį.
5. Feldšpato ortoklazo cheminė formulė $KAlSi_3O_8$. Apskaičiuokite feldšpato elementų procentinį kiekį.
6. Kaitinant gamtinių karbonatų mineralus, gaunami metalų ir anglies(IV) oksidai. Parašykite kreidos, klinčių ir marmuro $CaCO_3$,

magnezito $MgCO_3$, dolomito $CaMg(CO_3)_2$, siderito $FeCO_3$ ir halmėjaus $ZnCO_3$ terminio skilimo reakcijas.

7. Kiek CaO galima gauti iš 200 kg $CaCO_3$, MgO – iš 184 kg $CaMg(CO_3)_2$, ZnO – iš 100 kg halmėjaus?
8. Parašykite CaO, SO_2, P_4O_{10}, CO_2 ir CaO reakcijas su vandeniu. Pavadinkite oksidus ir hidratacijos reakcijų produktus.
9. Pateikite bazinių, amfoterinių ir rūgštinių oksidų pavyzdžių.
10. Kokius hidroksidus vadiname šarmais? Pateikite pavyzdžių.
11. Kaip rūgštieji vandeniniai tirpalai nudažo lakmuso, metiloranžo, fenolftaleino ir universalų indikatorius? Kaip šarminiai tirpalai nudažo lakmuso, metiloranžo, fenolftaleino ir universalų indikatorius?
12. Parašykite grafiškai: karbonato, ortosilikato, fosfato ir sulfato rūgščių neutralizacijos kalcio hidroksidu reakcijų lygtis. Nurodykite pateiktų rūgščių anhidridus.
13. Išvardykite rūgščių gavimo būdus ir parašykite reakcijų lygtis.
14. Kodėl NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ dar vadinami šarmais? Kodėl $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ šarmais nevadinami? Parašykite tų hidroksidų gavimo reakcijas.
15. Kaip dažniausiai gaunamos silpnos bazės? Parašykite reakcijų lygtis.
16. Kodėl daugelio metalų hidroksidų negalima gauti jų oksidus veikiant vandeniu?
17. Koks elementas rūgštyse yra nepakeičiamas? Pateikite rūgščių chemines formules, pavadinkite jas ir nubraižykite šių rūgščių molekulių grafines formules.
18. Parašykite oksorūgščių HNO_3, $HClO_4$, H_2CO_3, H_3AsO_4, H_2SeO_4 grafines formules. Nurodykite šių rūgščių anhidridus.
19. Nurodykite rūgščių HNO_2, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, H_4SbO_4 centrinio atomo oksidacijos laipsnius. Pavadinkite rūgštis ir parašykite tų rūgščių anhidridus.
20. Parašykite lygtis neutralizacijos reakcijų, kuriose susidaro visos galimos druskos, sąveikaujant: a) sulfato rūgščiai su kalcio hidroksidu; b) fosfato rūgščiai su aliuminio hidroksidu; c) karbonato rūgščiai su magnio hidroksidu. Pavadinkite gautas druskas, pateikite jų molekulių grafines formules.
21. Parašykite druskų chemines formules: kalcio nitrato, natrio karbonato, kalcio fosfato, aliuminio sulfato, gyvsidabrio(I) nitrato, magnio ortosilikato, kalcio divandeniliodifosfato.
22. Parašykite Na_2SO_4, $CaCO_3$, $Al(NO_3)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$ druskų grafines formules. Nurodykite, kokiems oksidams sąveikaujant gali susidaryti šios druskos.

23. Pavadinkite ir parašykite $KHSO_4$, $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $CaHPO_4$ druskų grafines formules.
24. Pramonėje kalcinuotoji soda Na_2CO_3 gaunama kaitinant geriamąją sodą $NaHCO_3$. Parašykite reakcijos lygtį.
25. Parašykite paprastas ir grafines druskų formules: cinko sulfato, sidabro nitrato, natrio-vandenilio sulfato, kalcio-vandenilio karbonato, kalcio fosfato, geležies(III) nitrato.
26. Parašykite rūgščių ir metalų sąveikos lygtis: a) sulfato rūgšties ir aliuminio; b) nitrato rūgšties ir magnio; c) druskos rūgšties ir kalcio.
27. Parašykite rūgščių ir bazinių oksidų sąveikos reakcijas: a) nitrato rūgšties ir kalcio oksido; b) sulfato rūgšties ir geležies(III) oksido; c) ortosilikato rūgšties ir magnio oksido.
28. Grafiškai parašykite metalų hidroksidų tirpimo rūgštyse reakcijas: a) aliuminio hidroksido tirpimo nitrato rūgštyje; b) kalcio hidroksido tirpimo sulfato rūgštyje; c) cinko hidroksido tirpimo fosfato rūgštyje.
29. Parašykite neutralizacijos reakcijų lygtis: a) sulfato rūgšties neutralizacijos natrio šarmu; b) fosfato rūgšties neutralizacijos kalkių pieno tirpalu; c) nitrato rūgšties neutralizacijos magnio hidroksidu.
30. Grafiškai parašykite neutralizacijos reakcijų, kuriose susidaro kalcio nitratas, kalio fosfatas, kalcio sulfatas, aliuminio sulfatas, lygtis.
31. Grafiškai parašykite neutralizacijos reakcijų, kuriose susidaro $NaHSO_4$, $KHCO_3$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, NaHS, lygtis.
32. Kiek mililitrų 20 % HCl tirpalo (ρ = 1,1 g/cm^3) reikia 25 g cinko hidroksido neutralizuoti?
33. Kiek gramų vario(II) hidroksido gali ištirpti 49 gramuose sulfato rūgšties?
34. Ar pakaks 10 ml 16 % (ρ = 1,140 g/cm^3) natrio šarmo tirpalo 10 ml 20 % (ρ = 1,12 g/cm^3) nitrato rūgšies tirpalo neutralizuoti?
35. Į kalkių tirpalą leidžiant anglies(IV) oksidą, gauta 20 g kalcio karbonato. Kiek gramų kalkių dalyvavo cheminėje reakcijoje?
36. Kiek magnio ir silicio oksidų turi dalyvauti reakcijoje, kad susidarytų 40 g $MgSiO_3$?
37. Parašykite druskų sąveikos su metalais reakcijų lygtis: a) vario(II) nitrato ir cinko; b) sidabro nitrato ir vario; c) vario(II) sulfato ir geležies.
38. Kiek vario gali išstumti geležies milteliai iš 200 ml 0,25 M vario(II) sulfato tirpalo?
39. Parašykite silpnų bazių išstūmimo iš druskų reakcijų lygtis: a) magnio sulfato ir kalio šarmo; b) aliuminio nitrato ir kalcio hidroksido; c) geležies(II) nitrato ir natrio šarmo.

40. Parašykite šių druskų nusodinimo reakcijų lygtis: a) švino(II) nitrato ir natrio chlorido; b) sidabro nitrato ir aliuminio chlorido; c) natrio sulfato ir bario chlorido.
41. Parašykite šių pokyčių reakcijų lygtis:
    a) $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4$;
    b) $Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow CaSO_4 \rightarrow Ca(HSO_4)$;
    c) $FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(NO_3)_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(CN)_2 \rightarrow$ $\rightarrow K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.
42. Parašykite šių pokyčių reakcijų lygtis:
    a) $S \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow K_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow K(HSO_3)_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow$ $SO_3 \rightarrow K_2SO_4$;
    b) $P \rightarrow P_4O_{10} \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \rightarrow (NH_4)H_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$;
    c) $Na \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow NaCl \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4$;
43. Parašykite šių pokyčių reakcijų lygtis:
    a) $FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe(CN)_3 \rightarrow$ $\rightarrow K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$;
    b) $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3 \rightarrow CuO \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow$ $CuSO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$
44. Į vandenį supilti medžiagų milteliai: a) $Al(OH)_3$, Na_2SO_4, $BaCl_2$, Na_2O, $KHCO_3$, o po to įpilta nitrato rūgšties; b) Fe_2O_3, H_3PO_4, $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$, $AgNO_3$, o paskui mišinys parūgštintas druskos rūgštimi. Parašykite galimas reakcijų lygtis.
45. Ar gali tirpaluose vykti tokios reakcijos:
    a) $FeSO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_4 + Fe(NO_3)_2$;
    b) $CuS + Na_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Na_2S$?

4.10. ELEKTROLITINĖ DISOCIACIJA

1. Nurodykite, kurios medžiagos yra laidžios elektrai: benzolas, natrio hidroksidas, kalio chloridas, etilo alkoholis, distiliuotasis vanduo.
2. Kodėl druskos rūgštis reaguoja su daugeliu metalų, tarp jų ir su cinku, o bevandenis skystas vandenilio chloridas nereaguoja?
3. Kokius jonus vandeniniuose tirpaluose sudaro bario chloridas, cinko sulfatas, natrio hidroksidas, ortofosfato rūgštis, acto rūgštis?

4. Kokiais reagentais vandeniniuose tirpaluose galima aptikti šiuos jonus: H^+, HO^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Ba^{2+}, Ag^+?
5. Parašykite HJ, H_2SO_3, H_3BO_3, H_2CO_3, H_3PO_4 elektrolitinės disociacijos lygtis.
6. Parašykite daugiavandenilių rūgščių stadijines disociacijos lygtis: H_2CO_3, H_3PO_4, H_2SO_4.
7. Parašykite amfoterinio aliuminio hidroksido disociacijos rūgščiajame ir šarminiame tirpale lygtį.
8. Parašykite druskų elektrolitinės disociacijos lygtis: bario chlorido, natrio karbonato, geležies(III) sulfato, aliuminio nitrato, kalio fosfato.
9. Kiek sulfato molių sudaro sulfato druskos: 10 g natrio sulfato, 10 g cinko sulfato, 10 g aliuminio sulfato?
10. Koks yra elektrolito disociacijos laipsnis, jei iš 80 molekulių disocijavo 20 molekulių?
11. Elektrolito disociacijos laipsnis sudaro 80 %. Kiek molekulių suskyla iš ištirpusių 10 molekulių?
12. Parašykite molekulines ir jonines reakcijų lygtis: a) sidabro nitrato reakcijos su aliuminio chloridu; b) geležies(III) chlorido reakcijos su kalio hidroksidu; c) natrio hidroksido reakcijos su fosfato rūgštimi.
13. Parašykite molekulines ir jonines reakcijų lygtis: a) bario chlorido reakcijos su natrio sulfatu; b) bario nitrato reakcijos su aliuminio sulfatu. Nurodykite joninės reakcijos tipą.
14. Parodykite, kad neutralizacijos reakcijose rūgščių vandenilio jonai, sąveikaudami su bazių hidroksido jonais, sudaro nedisocijuotas vandens molekules. Parašykite molekulines ir jonines reakcijų lygtis: a) druskos rūgšties reakcijos su natrio šarmu; b) sulfato rūgšties reakcijos su kalcio hidroksidu; c) acto rūgšties reakcijos su bario hidroksidu.
15. Parašykite a) amonio chlorido, b) cinko sulfato, c) aliuminio nitrato druskų katijoninės hidrolizės molekulines ir jonines reakcijų lygtis.
16. Parašykite a) natrio acetato, b) kalio cianido, c) natrio fosfato druskų anijoninės hidrolizės molekulines ir jonines reakcijų lygtis.
17. Parašykite a) amonio acetato, b) amonio karbonato druskų katijoninės-anijoninės hidrolizės molekulines ir jonines reakcijų lygtis.
18. Parašykite silpnų rūgščių išstūmimo iš druskų stipriomis rūgštimis molekulines ir jonines reakcijų lygtis: a) natrio karbonato reakcijos su druskos rūgštimi; b) kalcio fosfato reakcijos su sulfato rūgštimi; c) natrio acetato reakcijos su vandenilio jodidu.
19. Parašykite silpnų bazių išstūmimo iš druskų šarmais molekulines ir jonines reakcijų lygtis: a) aliuminio sulfato reakcijos su natrio šarmu; b) magnio chlorido reakcijos su kalkių tirpalu; c) cinko nitrato reakcijos su kalio šarmu.

20. Parašykite molekulines ir jonines nusodinimo reakcijų lygtis: a) bario chlorido reakcijos su natrio sulfatu; b) natrio chlorido reakcijos su sidabro nitratu; c) kalcio chlorido reakcijos su amonio fosfatu.
21. Parašykite kompleksinio jono susidarymo molekulines ir jonines reakcijų lygtis: a) vario sulfato reakcijos su amoniaku; b) kalio cianido reakcijos su geležies(II) cianidu; c) natrio šarmo reakcijos su aliuminio hidroksidu.
22. Parašykite jonines ir molekulines redokso reakcijų lygtis: a) geležies(II) chlorido reakcijos su chloru; b) vandenilio sulfido reakcijos su bromu; c) druskos rūgšties reakcijos su cinku.
23. Kas susidaro katodo ir anodo srityse vykstant a) natrio chlorido vandeninio tirpalo elektrolizei (Pt elektrodai); b) vario chlorido vandeninio tirpalo elektrolizei (anglies elektrodai) c) vario sulfato vandeninio tirpalo elektrolizei (vario elektrodai)?
24. Kaip tirpale aptikti šiuos jonus: H^+, HO^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-}?

4.11. HALOGENAI

1. Kiek gramų mangano(IV) oksido reikia paimti, norint gauti: a) 2,24 litro (st. sąl.) chloro, b) 0,5 molio chloro, c) 14,2 g chloro?
2. Kiek kilogramų 85 % grynumo gamtinio piroliuzito MnO_2 reikia sunaudoti, norint iš druskos rūgšties gauti: a) 7,1 kg chloro, b) 9 kmol chloro, c) 200 litrų chloro? Kiek tais atvejais susidaro mangano(II) chlorido?
3. Kiek gramų natrio chlorido ir mangano(IV) oksido reikia paimti, kad vykstant reakcijai pagal lygtį

$$MnO_2 + 2NaCl_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Cl_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

būtų gauta a) 14,2 g, b) 3 moliai, c) 17,9 litro (st. sąl.) chloro?

4. Kiek chloro galima gauti oksiduojant druskos rūgšties perteklių 79 gramais kalio permanganato, vykstant reakcijai

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O?$$

5. Kiek kalio chlorato $KClO_3$ turi termiškai skilti, kad susidarytų 11,2 litro (st. sąl.) deguonies?
6. Kiek litrų (st. sąl.) chloro galima gauti, oksiduojant 100 ml 38 % druskos rūgšties tirpalo (ρ = 1,19 g/cm^3) kalio dichromatu pagal lygtį

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 3Cl_2 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O?$$

7. Apskaičiuokite produktų, susidariusių 0,2 molio chloro atskirai deginant, a) alavą; b) fosforą; c) stibį, masę?
8. Kiek gramų aliuminio chlorido susidarys, veikiant a) 5,4 g aliuminio chloro pertekliumi; b) 10,8 g aliuminio 35,5 gramo chloro?
9. Kiek gramų vandenilio ir chloro reikia sunaudoti, norint gauti a) 7,3 kg; b) 3 molius; c) 44,8 litro (st. sąl.) vandenilio chlorido?
10. Apsisaugoti nuo oro užteršimo vandenilio chlorido gamyboje naudojamas 5 % vandenilio perteklius. Kiek chloro ir vandenilio (su pertekliumi) reikia sunaudoti 25 kg vandenilio chlorido pagaminti?
11. Vandenilio chloridas gaunamas tokia reakcija:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4.$$

Apskaičiuokite, kiek natrio chlorido ir 98 % sulfato rūgšties tirpalo (ρ = 1,840 g/cm^3) reikia sunaudoti, norint gauti: a) 36,5 g vandenilio chlorido; b) 24 g natrio–vandenilio sulfato; 2,24 litro (st. sąl.) vandenilio chlorido.

12. Reaguojant magnio chloridui su sulfato rūgštimi, susidarė 14,6 g vandenilio chlorido ir liko 10 gramų nesureagavusio magnio chlorido. Kiek magnio chlorido buvo reakcijos pradžioje?
13. Kiek gramų sidabro chlorido nuosėdų susidarys reaguojant 0,5 molio KCl ir 0,75 molio $AgNO_3$? Kokios medžiagos ir kiek gramų liko tirpale?
14. Kiek gramų kalio chlorato $KClO_3$ susidaro, reaguojant 44,8 litro (st. sąl.) chloro su karštu kalio hidroksido tirpalu?
15. Parašykite chloro deguoninių rūgščių HClO, $HClO_2$, $HClO_3$ ir $HClO_4$ susidarymo grafines formules ir reakcijų lygtis. Nurodykite tų rūgščių anhidridus.
16. Kiek chloro reikia paimti, kad, jam disproporcionuojant šaltame natrio šarmo tirpale, susidarytų 160 gramų Žavelio mišinio (NaCl + NaClO)?
17. Bromas gaunamas mangano(IV) oksidu veikiant natrio bromidą rūgštinėje terpėje:

$$2NaBr + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O.$$

Kiek gramų natrio bromido ir mangano(IV) oksido reikia paimti, norint gauti 3 molius bromo?

18. Kalio bromidui rūgštinėje terpėje reaguojant su mangano(IV) oksidu, pradžioje susidaro vandenilio bromidas:

$$2KBr + H_2SO_4 \rightarrow 2HBr + K_2SO_4.$$

Antrojoje sąveikos stadijoje susidaro atominis deguonis:

$$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + O.$$

Trečiojoje stadijoje atominis deguonis oksiduoja vandenilio bromidą:

$$2HBr + O \rightarrow Br_2 + H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek gramų bromo susidaro sąveikaujant 4 moliams KBr su mangano(IV) oksidu.

19. Vandenilio bromidą gali oksiduoti koncentruota sulfato rūgštis:

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek gramų bromo gali susidaryti iš 3 molių vandenilio bromido.

20. Parašykite reakcijų, vykstančių chloru išstumiant bromą a) iš aliuminio bromido, b) iš kalcio bromido, lygtis. Kiek aliuminio bromido sunaudojama, 1,5 molio bromo gauti?
21. Į tirpalą, turintį 11,9 g kalio bromido, įpilama 20 g sidabro nitrato. Kiek gauta sidabro bromido nuosėdų? Kokios medžiagos ir kiek liko filtrate?
22. Kiek gramų chloro gali išstumti 5 molius jodo iš kalio jodido?
23. Apskaičiuokite, kiek jodo galima gauti iš 14,7 g kalio jodido, veikiant jį 30 gramų chloro?
24. Veikiant sidabro nitratą natrio jodido tirpalu, susidaro geltonos AgJ nuosėdos. Apskaičiuokite, kiek gramų AgJ susidaro sidabro nitratą veikiant 1,5 molio ZnJ_2.
25. Natrio jodatas $NaJO_3$ yra Čilės salietros $NaNO_3$ priemaiša. Išgaunant jodą iš Čilės salietros koncentrato, natrio jodatas redukuojamas natrio-vandenilio sulfito ir natrio sulfito mišiniu

$$2NaJO_3 + 2NaHSO_3 + 3Na_2SO_3 \rightarrow J_2 + 5Na_2SO_4 + H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek gramų jodo galima gauti iš 19,8 kg natrio jodato?

26. Kaitinant KJ ir MnO_2 mišinį, parūgštintą koncentruota sulfato rūgštimi, gaunamas elementinis jodas:

$$2KJ + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow J_2 + MnSO_4 + 2KHSO_4 + 2H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek gramų jodo galima gauti iš 100 g kalio jodido?

27. Dėl didelio fluoro redokso normalinio potencialo (E^0 = 2,87 V) jis gaunamas tik elektrolize. Kokį tūrį fluoro dujų (st. sąl.) galima gauti elektrolizuojant 20 g išlydyto NH_4HF_2?
28. Fluoro dujoms skaidant vandenį, gaunamas deguonis:

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4HF.$$

Kiek gramų, molių ir litrų (st. sąl.) deguonies gaunama į vandenį leidžiant 19 g fluoro?

29. Fluoras jungiasi su vandeniliu tokia reakcija:

$$H_2 + F_2 = 2HF \quad \Delta G^0 = -535{,}9 \text{ kJ}.$$

Apskaičiuokite kiek HF susidaro reaguojant 11,2 litro (st. sąl.) vandenilio. Kiek šilumos išsiskiria?

30. Apskaičiuokite, kiek vandenilio fluorido galima gauti, veikiant 1 kg fluorapatito $Ca_5F(PO_4)_3$ koncentrato sulfato rūgštimi?
31. Parašykite šių pokyčių reakcijų lygtis:
    a) $NaCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow NaClO \rightarrow NaClO_3 \rightarrow NaCl$;
    b) $Cl_2 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2$;
    c) $CaCl_2 \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow Ca(ClO)_2 \rightarrow Cl_2$.
32. Koks tūris vandenilio chlorido dujų (st. sąl.) turi ištirpti vandenyje, kad susidarytų 100 ml 0,6 % koncentracijos druskos rūgšties tirpalo ($\rho = 1{,}003$ g/cm^3)?
33. Kiek litrų vandenilio chlorido dujų (st. sąl.) galima gauti iš 11,7 g natrio chlorido, kai reakcijos išeiga sudaro 90 %?
34. Kiek KCl susidarys neutralizuojant 50 g 31 % druskos rūgšties tirpalo 100 g 20 % KOH tirpalo?
35. Keturiuose mėgintuvėliuose yra KCl, HCl ir KJ tirpalų ir distiliuotojo vandens. Reakcijomis nustatykite kokios medžiagos yra mėgintuvėliuose.
36. Praskieskite 100 ml 24 % druskos rūgšties tirpalą ($\rho = 1{,}12$ g/cm^3) iki 18 % koncentracijos tirpalo ($\rho = 1{,}09$ g/cm^3). Kiek mililitrų vandens reikia pripilti? Apskaičiuokite 0,5M natrio šarmo tirpalo tūrį, reikalingą 20 ml praskiesto druskos rūgšties tirpalo neutralizuoti.
37. Vandenilių halogenidų lydymosi ir virimo temperatūros:

Halogenidas	$(HF)_n$	HCl	HBr	HJ
Kovalentinio ryšio ilgis, nm	0,092	0,127	0,141	0,160
Ryšio H – X energija, kJ/mol	563,5	432,1	366,3	298,5
Dipolio momentas, D	1,9	1,0	0,8	0,4
Lydymosi temperatūra, °C	–92	–112	–89	–50,8
Virimo temperatūra, °C	19,4	–84	–67	–35,5

Paaiškinkite, kodėl vandenilių halogenidų eilėje HF-HCl-HBr-HJ HF-HCl lydymosi ir virimo savybės keičiasi nemonotoniškai?

4.12. SIERA IR JOS JUNGINIAI

1. Apskaičiuokite procentinius geležies ir sieros kiekius gryname geležies pirite FeS_2.
2. Paimtame gamtinio geležies pirito pavyzdyje yra 42 % sieros. Koks to pirito grynumas?
3. Reakcijomis įrodykite, kad divandenilio sulfide yra sieros.
4. Kokį tūrį užima divandenilio sulfido dujos (st. sąl), gautos: a) reaguojant 4 g vandenilio ir 4 g sieros; b) 10 litrų vandenilio ir 6,4 g sieros; c) 3 moliams vandenilio ir 8 g sieros?
5. Kokį tūrį (st. sąl.) divandenilio sulfido dujų galima gauti, reaguojant: a) 5 g geležies pirito su 10 ml 20 % druskos rūgšties tirpalo (ρ = 1,1 g/cm^3); b) 10 g pirito su 15 g 10 % HCl tirpalo (ρ = 1,05 g/cm^3)?
6. Kokį kiekį gramais, moliais, litrais (st. sąl.) divandenilio sulfido galima gauti reaguojant 20 g kalcio sulfido ir pakankamam kiekiui druskos rūgšties?
7. Parašykite divandenilio sulfido dalinio ir visiško sudegimo reakcijų lygtis. Apskaičiuokite visiškai sudegus 3,4 g divandenilio sulfido susidariusio produkto tūrį (st. sąl.).
8. Kiek gramų, molių, litrų (st. sąl.) deguonies reikia elementinei sierai oksiduoti iki SO_2 dujų?
9. Koks tūris SO_2 dujų (st. sąl.) turi ištirpti 100 ml vandens, kad susidarytų 8 % koncentracijos tirpalas?
10. Kiek 90 % grynumo geležies pirito reikia sunaudoti norint gauti 2 kg SO_2 dujų, esant 80 % reakcijos išeigai?
11. Parašykite anhidrito $CaSO_4$ redukcijos anglimi iki CaS reakcijos lygtį. Apskaičiuokite reakcijos nuostolius, jei redukuojant 1,1875 kg anhidrito, gauta 0,5 kg SO_2.
12. Kiek gramų, molių ir litrų (st. sąl.) SO_2 dujų susidarys, 71 gramui natrio sulfito reaguojant su 20 ml 80 % H_2SO_4 tirpalo (ρ = 1,74 g/cm^3)?
13. Kontaktiniu būdu gaminant sulfato rūgštį naudojamas SO_2, deguonis ir V_2O_5 katalizatorius. Kokiais masės ir tūrio santykiais reaguoja SO_2 ir O_2, kai susidaro SO_3?
14. Oksiduojant 19,2 kg SO_2 oro deguonimi, gauta 22,51 kg SO_3. Kokia reakcijos išeiga?
15. Kiek sulfato rūgšties galima gauti iš 1 kg pirito, turinčio 45 % FeS_2? Rekomenduojama gamybos proceso atskirus etapus aprašyti reakcijų lygtimis, paskui reakcijų lygtis sudėti ir skaičiuoti pagal suminę reakcijos lygtį.

16. Kontaktiniu būdu gaminant sulfato rūgštį iš 14 kg 42,4 % grynumo pirito, gauta 18 kg sulfato rūgšties. Apskaičiuokite gamybos proceso išeigą.
17. Kontaktiniu būdu gaminant sulfato rūgštį, gamybos nuostoliai sudarė 8 %. Kiek medžiagų buvo sunaudota 1 kg 96 % koncentracijos sulfato rūgšties gauti?
18. 20 ml 40,35 % H_2SO_4 tirpalo (ρ = 1,315 g/cm^3) neutralizavo 400 ml kalio hidroksido tirpalo. Apskaičiuokite kalio hidroksido tirpalo molinę koncentraciją.
19. Dviem kilogramams 52,5 % grynumo geležies(II) sulfato tirpalo gauti, sunaudota 0,5 kg geležies laužo. Apskaičiuokite gamybos proceso išeigą.
20. Mėgintuvėliuose yra kalio sulfido, kalio sulfito, kalio sulfato druskų. Parašykite reakcijų lygtis, kuriomis nustatytumėte mėgintuvėliuose esančias druskas.
21. Laboratorijoje vandenilio sulfidas gaunamas Kipo aparate veikiant FeS arba FeS_2 druskos rūgštimi. Ar galima vietoj druskos rūgšties naudoti: a) praskiestą H_2SO_4; b) koncentruotą H_2SO_4; c) praskiestą HNO_3? Parašykite reakcijų lygtis.
22. Paaiškinkite, kodėl ilgai laikomi uždarame inde vandenilio sulfido tirpalai tampa matiniai?
23. Kodėl tirpdamas vandenyje SO_2 sudaro rūgštų vandeninį tirpalą, nors su vandeniu H_2SO_3 molekulių nesudaro?
24. Reakcijomis įrodykite, kad koncentruotas vandenilio sulfatas H_2SO_4 medžiagas oksiduoja SO_4^{2-} jonu, o praskiestas vandenilio sulfatas – vandenilio jonu H^+.
25. Koncentruotas vandenilio sulfato tirpalas yra higroskopiškas ir naudojamas dujoms džiovinti. Kurių iš pateikto pavyzdžio dujų (HCl, SO_2, HJ, oro, Ne, Cl_2, HBr, H_2, CO_2, CH_4, O_3, H_2S) koncentruotu vandenilio sulfato tirpalu džiovinti negalima?
26. Labai rūgščiuose tirpaluose SO_3S^{2-} jonai skyla, sudarydami SO_2 ir S, o labai šarminiuose tirpaluose toks jonas sudaro sulfato SO_4^{2-} ir sulfido S^{2-} jonus. Paaiškinkite priežastį.
27. Paaiškinkite junginių SF_6, SCl_2, SCl_4, H_2SO_4, H_2SO_3, SO_4^{2-} ir SO_3S^{2-} struktūrą.

4.13. AZOTO GRUPĖS ELEMENTAI

1. Kiek amoniako galima gauti, reaguojant 75 g techninių gesintų 90 % grynumo kalkių su amonio chloridu?
2. Kokia reakcija galima nustatyti amoniako buvimą vandens tirpale?

3. Kokiais tūrio santykiais reaguoja amoniakas su vandenilio chloridu? Kiek litrų amoniako (st. sąl.) galima gauti iš 1 kilogramo amonio chlorido?
4. Kiek litrų amoniako (st. sąl) ir 80 % H_2SO_4 tirpalo ($\rho = 1{,}74$ g/cm^3) reikia paimti, norint pagaminti 264 g amonio sulfato?
5. Koks tūris (st. sąl.) amoniako dujų turi ištirpti 200 ml vandens, kad susidarytų 8 % amoniako tirpalas?
6. Reaguojant amoniakui su fosfato H_3PO_4 rūgštimi, susidaro amofosas $NH_4H_2PO_4$ ir diamofosas $(NH_4)_2HPO_4$. Koks tūris amoniako dujų (st. sąl.) turi ištirpti 150 g 90 % fosfato rūgšties, kad susidarytų amofosas?
7. Gaminant amonio nitratą, buvo paimta 52 g dujinio amoniako ir 189 g nitrato HNO_3 rūgšties. Kurios medžiagos buvo perteklius?
8. Amonio nitratui gaminti buvo paimta 44 l (st. sąl.) dujinio amoniako ir 124 g nitrato rūgšties. Apskaičiuokite, ar sureaguos abi medžiagos.
9. Amoniaką oksiduojant deguonimi ir naudojant katalizatorių, gaunami NO ir NO_2 (esant deguonies pertekliui) oksidai:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O,$$

$$4NH_3 + 7O_2 \rightarrow 4NO_2 + 6H_2O.$$

Kiek azoto(II) oksido susidarys, oksiduojant a) 2 molius; b) 68 g; c) 44,8 litro (st. sąl) amoniako?

10. Kiek reikia deguonies: a) 60 g amoniako; b) 3 moliams amoniako; c) 70 litrų (st. sąl.) amoniako oksiduoti iki NO_2?
11. Nitrato rūgštis termiškai skildama sudaro NO_2, O_2 ir H_2O. Kiek gramų azoto(IV) oksido susidaro termiškai skaidantis a) 126 g, b) 0,25 molio nitrato rūgšties?
12. Kiek nitrato rūgšties galima gauti, reaguojant 50,5 g natrio nitrato ir koncentruotos sulfato rūgšties?
13. Kiek gramų grynos nitrato rūgšties galima gauti iš 1 kg gryno amoniako, jei gamybos procesas vyksta be nuostolių?
14. Termiškai skaidant švino(II) ir vario(II) nitratus, susidaro NO_2, O_2 ir MO. Kiek deguonies gaunama termiškai skaidant: a) 0,5 molio švino(II) nitrato; b) 0,5 molio vario(II) nitrato?
15. Termiškai skaidantis amonio nitratui $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$, susidaro azoto(I) oksidas. Kiek N_2O susidarys termiškai skaidantis a) 0,5 molio, b) 32 gramams amonio nitrato?
16. Kiek amonio salietros galima gauti, neutralizuojant 50 g 40 % nitrato rūgšties tirpalo amoniaku?
17. Kiek gramų 85 % grynumo fosforito $Ca_3(PO_4)_2$ reikia panaudoti redukcijai anglimi, norint gauti a) 24 gramus, b) 62 gramus baltojo fosforo?

18. Iš fosforito gaunant fosforą, susidarė a) 1,4 kg; b) 10 molių; c) 44,8 litro anglies(II) oksido. Apskaičiuokite reaguojančių medžiagų kiekius.
19. 620 g fosforito veikiant sulfato rūgštimi, gauta 390 g fosfato rūgšties H_3PO_4. Nustatykite fosforito grynumą.
20. Apatitą veikiant sulfato rūgštimi, vyksta reakcija:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 9H_2SO_4 + 4{,}5H_2O \rightarrow 6H_3PO_4 + 9CaSO_4{\cdot}0{,}5H_2O + CaF_2.$$

Apskaičiuokite, kiek fosfogipso $CaSO_4{\cdot}0{,}5H_2O$ susidaro, reaguojant 1kg 90 % grynumo apatito.

21. Parašykite šių fosfatų molekulines ir grafines formules: kalio metafosfato; kalcio metafosfato; aliuminio metafosfato; kalio ortofosfato; diamonio-vandenilio fosfato (diamofoso); natrio-divandenilio fosfato; tretinio kalcio fosfato; amonio divandenilio fosfato (amofoso); kalcio-vandenilio fosfato. Nurodykite druskų tirpumą vandenyje.
22. Parašykite fosforitmilčių, precipitato, superfosfato, dvigubojo superfosfato, amofoso ir diamofoso formules. Apskaičiuokite, kiek procentų fosforo yra šiuose junginiuose.
23. Apatitą veikiant sulfato rūgštimi

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 + 3{,}5H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4{\cdot}0{,}5H_2O + 2HF,$$

gaunamas superfosfatas, t. y. kalcio-divandenilio fosfato ir kalcio sulfato hemihidrato mišinys. Apskaičiuokite, kiek apatito reikia paimti reakcijai, norint gauti 2 kg superfosfato.

24. Dvigubasis superfosfatas gaunamas apatitą veikiant fosfato rūgštimi:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 14H_3PO_4 + 10H_2O \rightarrow 10\ Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O + 2HF.$$

Apskaičiuokite, kiek reikia paimti 70 % grynumo apatito ir 40 % sulfato rūgšties, norint gauti 0,5 kg dvigubojo superfosfato.

25. Kalkėmis arba klintimis neutralizuojant fosfato rūgštį, gaunamas precipitatas:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \xrightarrow{aq} CaHPO_4{\cdot}2H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek reikia kalcio hidroksido norint pagaminti 0,5 kg precipitato.

26. Dvigubasis superfosfatas taip pat gaunamas fosforitą veikiant fosfato rūgštimi:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 + 3H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek reikia 95 % grynumo fosforito, norint gauti 1 kg dvigubojo superfosfato.

27. Kiek precipitato $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ galima pagaminti, turint 49 kg 98 % grynumo fosfato rūgšties?
28. Klintimis veikiant dvigubąjį superfosfatą, pradžioje susidaro precipitatas. Paskui jis persigrupuoja į hidroksilapatitą

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaCO_3 + H_2O \rightarrow 2CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CO_2,$$

o tada vykdoma reakcija:

$$7CaHPO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 2Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 11H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek hidroksilapatito galima gauti klintimis neutralizuojant 1 kg dvigubojo superfosfato.
29. Kaip paaiškinti, kad baltasis fosforas chemiškai yra aktyvus, o raudonojo fosforo aktyvumas gerokai mažesnis?
30. Parašykite VA grupės elementų reakcijų su praskiestu ir koncentruotu vandenilio nitrato HNO_3 tirpalu lygtis.
31. Remdamiesi La-Šateljė principu, paaiškinkite amoniako sintezės temperatūros ir slėgio įtaką reakcijos išeigai. Paaiškinkite, kodėl praktiškai amoniakas sintetinamas 450÷500 °C temperatūroje, naudojant katalizatorių?
32. Kodėl hidrazino N_2H_4 lydymosi ir virimo temperatūra yra aukštesnė negu difosfino?
33. Koncentruotų druskos rūgšties ir nitrato rūgšties tirpalų mišinys vadinamas karališkojo vandens tirpalu. Apskaičiuokite, kiek reikia karališkojo vandens tirpalo (38 % druskos rūgšties ir 70 % nitrato rūgšties) 10 g platinos ištirpinti, jei reakcija vyksta pagal lygtį:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3\,H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O.$$

34. Kodėl fosforo ir jo junginių savybės yra artimesnės arseno ir jo junginių savybėms negu azoto ir jo junginių savybėms?

4.14. ANGLIES IR SILICIO JUNGINIAI

1. Anglis, redukuodama daugelį metalų, sudaro dujinį anglies(IV) oksidą CO_2. Apskaičiuokite, kiek anglies reikia sunaudoti, norint redukuoti a) 16 gramų, b) 0,2 molio vario oksido.
2. Kaitinant kalcio oksido ir anglies mišinį 1600÷2000 °C temperatūroje, gaunamas kalcio karbidas CaC_2. Kiek kalcio oksido reikia kaitinti, norint gauti 1 kg kalcio karbido?
3. Kiek gramų, molių ir litrų (st. sąl.) anglies(IV) oksido galima gauti, deginant 2 molius grynos anglies?

4. Apskaičiuokite susidariusio anglies(IV) oksido tūrį (st. sąl.), degant 1 kg 95 % grynumo klinčių.
5. Apskaičiuokite, kiek negesintų kalkių gaunama degant 1,5 kg 90 % grynumo kreidos.
6. Kiek kalcio karbonato ir 12 % koncentracijos druskos rūgšties tirpalo dalyvavo reakcijoje, jei buvo gauta 43,2 gramo anglies(IV) oksido? Kokia medžiaga susidarė tirpale?
7. Koks kiekis kalcio hidroksido reaguoja su anglies(IV) oksidu, jeigu susidaro: a) 20 g kalcio karbonato; b) 0,25 molio kalcio karbonato?
8. Kalio karbonato tirpalas iš dujų mišinio selektyviai sujungia CO_2 dujas. Apskaičiuokite, kiek reikia kalio karbonato, kad iš dujų mišinio jis sujungtų: a) 220 g CO_2; b) 11,2 litro (st. sąl.) CO_2; c) 3 molius CO_2.
9. Kiek fosgeno $COCl_2$ susidaro, reaguojant: a) 0,1 molio CO ir 0,15 molio Cl_2; b) 15 g CO ir 35,5 g Cl_2; c) 11,2 litro CO ir 1,2 litro Cl_2?
10. Parašykite vandens dujų susidarymo reakcijos lygtį. Kiek gramų anglies reikia 10 molių šių dujų gauti? Koks CO dujų (st. sąl.) tūris tuo metu susidaro?
11. Apskaičiuokite, kiek gramų natrio–vandenilio karbonato neutralizuos 25 ml sulfato rūgšties tokios koncentracijos tirpalo: a) 10,19 %; b) 55,5 %.
12. Turime mėgintuvėliuose natrio chlorido, natrio karbonato ir natrio sulfato tirpalus. Kaip pažinti šias druskas vienu reagentu? Parašykite reakcijų lygtis.
13. Kiek gramų vandens reikia įpilti į 100 g 6 % sodos tirpalo, norint gauti 3 % koncentracijos tirpalą?
14. Kokį tūrį (st. sąl.) užima 20 g CO, CO_2, CH_4 dujų?
15. Apskaičiuokite a) CO, b) CO_2, c) CH_4 dujų tankį vandenilio ir oro atžvilgiu.
16. Kiek silicio(IV) oksido gali redukuoti: a) 4,8 g magnio, b) 1,8 molio anglies?
17. Lydant 59,98 g silicio(IV) oksido ir kalio hidroksido mišinio, gauta 77 g kalio silikato. Kiek sureagavo kalio hidroksido?
18. Gamtinių silikatų struktūrinės formulės: diopsido $CaMg[Si_2O_6]$, talko $Mg_3[(Si_4O_{10}](OH)_2$, forsterito $Mg_2[SiO_4]$, nefelino $Na_2[Al_2Si_2O_8]$, anortito $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Iš kokių oksidų sudaryti šie mineralai?
19. Apskaičiuokite silikatinio stiklo $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}6SiO_2$ oksidų procentinę sudėtį.
20. Reakcijomis aprašykite silikatinio stiklo gamybos procesą. Kiek reikia paimti kvarco, kad, jam reaguojant su 50 kg kalcio karbonato ir 53 kg natrio sulfato, susidarytų silikatinis stiklas?

21. Silikatinis stiklas ėsdinamas HF rūgštimi: $SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4$. Kiek gramų silicio oksido pasišalina, dalyvaujant 0,5 molio HF dujų?
22. Anglis sudaro apie 5 milijonus organinių junginių ir apie 300000 neorganinių junginių. Kaip paaiškinti tokį didelį organinių junginių skaičių?
23. Paaiškinkite, kodėl silicis gali sudaryti sp^3d^2 hibridizacijos (oktaedrinius) junginius, o anglis gali sudaryti maksimaliai sp^3 hibridizacijos (tetraedrinius) junginius?
24. Anglies(II) oksidas gaunamas skaidant skruzdžių HCOOH, oksalo $H_2C_2O_4$ rūgštis, amonio oksalatą $(NH_4)_2C_2O_4$ arba pro įkaitintą anglį leidžiant vandens garus. Kodėl iš skruzdžių arba oksalo rūgščių išgaunant CO dujas rūgštis geriau veikti karšta koncentruota H_2SO_4?
25. Pro kalcio karbonato suspensiją leidžiant CO_2 dujas, tirpalas nuskaidrėja. Kaip vėl galima gauti kalcio karbonato suspensiją? Parašykite reakcijų lygtis.
26. Parašykite reakcijų, kurios vyksta leidžiant CO_2 dujas a) pro $Ba(OH)_2$ tirpalą, b) pro $Mg(OH)_2$ suspensiją, c) pro $Na[Al(OH)_4]$ tirpalą, d) pro K_4SiO_4 tirpalą, lygtis.
27. Pirmoji sintezės cheminė reakcija buvo amonio cianato $(NH_4)OCN$ persigrupavimas į karbamidą $CO(NH_2)_2$ 60 °C temperatūroje. Paaiškinkite kokio tipo tai reakcija?
28. Paaiškinkite, kodėl kvarcas vandenilio fluorido tirpale, esant rūgšties pertekliui, gali sudaryti tik vandeniniame tirpale egzistuojančią $H_2[SiF_6]$ rūgštį.
29. Kodėl ore SiF_4 dujos atrodo kaip balti dūmai? Parašykite reakcijos lygtį.

4.15. ALAVAS IR ŠVINAS

1. Kasiteritą redukuojant anglimi, susidaro anglies(II) oksidas, o kasiteritą redukuojant CO dujomis, – anglies(IV) oksidas. Apskaičiuokite, kiek gramų 92 % grynumo kasiterito galima redukuoti a) 318 g antracito, b) 448 litrais (st. sąl.) CO?
2. Kiek 92 % grynumo kasiterito sunaudojama 1,19 kg alavo gauti?
3. Kambario temperatūroje alavas lėtai tirpsta druskos ir praskiestoje sulfato rūgštyje. Aukštesnėje temperatūroje iš tų rūgščių alavas vandenilį išstumia greitai. Apskaičiuokite, kiek mililitrų 28 % HCl tirpalo (ρ = 1,140 g/cm^3), reikia sunaudoti norint ištirpinti 2,38 kg alavo?

4. Koncentruota sulfato rūgštis greitai tirpina alavą ir sudaro $Sn(SO_4)_2$ ir SO_2:

$$Sn + 4\,H_2SO_{4\ konc} \rightarrow Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek alavo ištirpsta, kad susidarytų a) 3,11 g; b) 2 moliai alavo(IV) sulfato? Kiek kiekvienu atveju išsiskiria SO_2 dujų (st. sąl.)?

5. Šalta labai praskiesta nitrato rūgštis su alavu reaguoja taip:

$$4Sn + 10HNO_3 \rightarrow 4Sn(NO_3)_2 + 4NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek reikia 2 % nitrato rūgšties tirpalo, kad jame ištirptų 4,76 g alavo.

6. Švino(II) druskos gaunamos PbO veikiant druskos, sulfato, nitrato rūgštimis. Parašykite reakcijų lygtis. Apskaičiuokite, kiek tų rūgščių reikia panaudoti, norint gauti 0,7 molio druskų?
7. Kiek gramų $Pb(OH)_2$ susidaro, reaguojant 2 moliams švino(II) nitrato ir natrio hidroksido? Kiek reikia natrio šarmo, kad susidaręs švino(II) hidroksidas taptų natrio heksahidrokso pliumbitu(II)?
8. Norint nustatyti, ar žaliavose yra kasiterito SnO_2, jos apdorojamos druskos rūgšties tirpalu ir cinko milteliais. Jeigu žaliavoje yra kasiterito, susidaręs stananas SnH_4 liepsną nudažo tamsiai mėlyna spalva. Parašykite reakcijos lygtį.
9. Patvarių alavo(II) kompleksų koordinacijos skaičius yra 3, pavyzdžiui, $[SnCl_3]^-$ ir $[Sn(OH)_3]^-$. Paaiškinkite kompleksų struktūrą. Kokią geometrinę struktūrą turi kompleksai, kurių koordinacijos skaičius 4? Kuo remiantis teigiama, kad $[Sn(OH)_3]^-$ kompleksas yra patvaresnis negu $[Sn(OH)_4]^{2-}$ kompleksas?
10. Parašykite reakcijų lygtis:

a) $Sn + HCl \rightarrow$; b) $Na[SnCl_3] + Zn \rightarrow$;..c) $Na[SnCl_3] + O_2 + HCl \rightarrow$;

d) $K[SnCl_3] + KBrO_3 + HCl \rightarrow$; e) $K[Sn(OH)_3] + K_2CrO_4 + KOH \rightarrow$

11. Parašykite reakcijų lygtis:

a) $PbS + O_2 \rightarrow$; b) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$;...c) $PbS + HNO_{3konc} \rightarrow$;

d) $PbSO_4 + H_2SO_{4konc} \rightarrow$;...e) $Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow$;

f) $Pb(CH_3COO)_2 + Ca(OCl)_2 + H_2O \rightarrow$.

12. SnS ir SnS_2 mišinys atskirai buvo paveiktas: a) amonio sulfidu; b) amonio disulfidu; c) amonio sulfido ir amonio disulfido mišiniu. Parašykite galimas reakcijų lygtis.
13. Parašykite atskirai $SnCl_4$ ir $PbCl_4$ reakcijų a) su vandeniu, b) su druskos rūgštimi, lygtis.

14. Švino(IV) oksidas, reaguodamas su HBr arba HJ, nesudaro Pb(IV) bromidų arba jodidų, o sudaro laisvus bromą ir jodą. Parašykite reakcijų lygtis.
15. Bromo vandeniu veikiant švino(II) acetatą, susidaro nuosėdos. Parašykite nuosėdų susidarymo reakcijos lygtį.

4.16. ALIUMINIS

1. Kiek aliuminio ir hematito Fe_2O_3 miltelių reikia sunaudoti norint pagaminti a) 107 gramus; b) 2,14 kilogramo termito?
2. Kiek gramų geležies susidaro, aliuminiu redukuojant 16 g geležies(III) oksido?
3. Aliumotermiškai redukuojant 15,7 kg Cr_2O_3, sunaudota 5 kg aliuminio. Apskaičiuokite, kiek gauta chromo.
4. Iš 26, 2 kg 95 % grynumo piroliuzito MnO_2 aliumotermiškai išgaunant manganą, buvo sunaudota 10,8 kg aliuminio. Apskaičiuokite, gauto mangano masę ir nesureagavusios medžiagos kiekį.
5. Kiek gramų aliuminio įeina į 0,1 molio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ sudėtį? Kiek mililitrų 54 % H_2SO_4 rūgšties tirpalo (ρ = 1,44 g/cm^3) reikia sunaudoti tokiam kiekiui druskos pagaminti?
6. Parašykite lygtis aliuminio reakcijų su mažos koncentracijos natrio šarmo tirpalu ir kai tirpale yra natrio šarmo perteklius. Kiek gramų natrio diakvatetrahidroksoaliuminato(III) galima pagaminti, sunaudojant 54 g aliuminio?
7. Kiek aliuminio hidroksido nuosėdų susidaro veikiant vieną molį aliuminio nitrato trimis moliais kalio šarmo?
8. Parašykite aliuminio ir natrio hidroksidų sąveikos reakciją. Kiek gramų natrio šarmo sureaguoja su vienu moliu aliuminio hidroksido?
9. Aliuminio hidroksidas yra silpna ir mažai tirpi vandenyje bazė. Kokios vandenyje būna aliuminio hidroksido dalelės?
10. Paaiškinkite, kodėl vandeniniuose tirpaluose nesusidaro Al_2S_3 ir $Al(CN)_3$? Kaip tokie junginiai gaunami?
11. 0,5 litro 0,2 M $Al_2(SO_4)_3$ tirpalo paveikiama 0,5 litro 0,2 M K_2SO_4 tirpalo. Po to mišinys nugarinamas. Kokia druska ir kiek jos susidaro?
12. Į šešis mėgintuvėlius įpilta kalio–aliuminio alūno tirpalo. Po to į pirmąjį mėgintuvėlį įpilta nedidelis tūris praskiesto šarmo tirpalo, į antrąjį mėgintuvėlį – šarmo perteklius, o į trečiąjį mėgintuvėlį pradžioje įpiltas šarmo perteklius, o paskui – sulfato rūgšties perteklius; į ketvirtąjį mėgintuvėlį – pradžioje įpiltas šarmo perteklius, o paskui leistos CO_2 dujos; į penktąjį ir šeštąjį mėgintuvėlius įpiltas šaltas amoniako tirpalo perteklius, o paskui šeštasis mėgintuvėlis pavirintas. Parašykite reakcijų lygtis.

4.17. IIA GRUPĖS METALAI

1. Kiek magnio oksido (magnezijos) gaunama, termiškai skaidant 120 g 95 % grynumo magnezito $MgCO_3$? Koks tūris CO_2 dujų (st. sąl.) tuo metu susidarė?
2. Kiek gramų magnio hidroksido nuosėdų gaunama kalkių pieno tirpalu apdorojant 10 m^3 jūros vandens, kurio viename litre yra 40 mg magnio jonų?
3. Kiek magnio hidroksido nuosėdų susidaro veikiant 40 g 10 % magnio nitrato tirpalo a) 20 g 15 % natrio hidroksido tirpalu; b) 20 g 30 % kalio hidroksido tirpalu?
4. Garinant magnio chlorido tirpalus vyksta jo hidrolizė:

$$MgCl_2 + HOH \rightarrow MgOHCl + HCl.$$

Gaminant magnezinį (Sorelio) cementą, magnio oksidas yra veikiamas koncentruotu magnio chlorido tirpalu. Kietėjant magneziniam cementui, vyksta reakcija:

$$MgO + MgCl_2 + H_2O \rightarrow 2MgOHCl.$$

Apskaičiuokite, kiek sunaudojama: a) magnio oksido, gaminant 4 molius bazinio magnio chlorido; b) magnio chlorido, gaminant 306 g MgOHCl?

5. Gamtiniai magnio silikatai yra talkas $Mg_3[Si_3O_{10}]\cdot H_2O$ ir asbestas $Mg_3Ca[Si_4O_{12}]$. Kuris iš šių silikatų turi daugiau magnio?
6. Kiek gramų kalcio reaguoja su: a) 144 g vandens; b) 10 molių vandens?
7. Kiek kalcio oksido (negesintų kalkių) galima gauti termiškai skaidant 200 g 94 % grynumo klinčių?
8. Kiek reikia vandens a) 250 g kalcio oksido, b) 10 molių kalcio oksido, c) 560 g kalcio oksido gesinti?
9. Parašykite reakcijas, vykstančias verdant kietą vandenį. Parašykite kalcio ir magnio chloridų sąveikos su natrio fosfatu reakcijas.
10. Pro kalkių pieno tirpalą leidžiant CO_2 dujas, tirpalas susidrumsčia. Toliau leidžiant CO_2 dujas, tirpalas vėl nuskaidrėja. Parašykite reakcijų lygtis.
11. Kiek kalcio karbonato susidaro šildant a) 81 g, b) 5 molius kalcio vandenilio karbonato?
12. Kokia reakcija vyksta ore kietėjant kalkių skiediniui ir pastatų sienų tinkui?

13. Su kuriomis medžiagomis reaguos kalcio oksidas ir kalcio hidroksidas: a) CO_2; b) HNO_3; c) HCl; d) KOH; e) H_2SO_4; f) H_3PO_4; g) SiO_2? Parašykite reakcijų lygtis.
14. Medicinoje geriamas ir naudojamas injekcijoms kalcio chlorido 5 % vandeninis tirpalas. Apskaičiuokite, kiek gramų $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ druskos reikia sunaudoti 5 kg tokio tirpalo pagaminti?
15. Bario chloridu naikinami daržų augalų kenkėjai. Toks reagentas gaminamas redukuojant anglimi bario sulfatą:

$$BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4C,$$

o po to gautas bario sulfidas veikiamas druskos rūgštimi:

$$BaS + 2HCl + 2H_2O \rightarrow BaCl_2 \cdot 2H_2O + H_2S.$$

Apskaičiuokite, kiek bario sulfato reikia sunaudoti 124 g bario chlorido dihidrato gauti?
16. Pro kalkių pieno tirpalą, turintį 40 g $Ca(OH)_2$, praleista 2,24 litro CO_2 dujų. Apskaičiuokite nesureagavusių medžiagų kiekį gramais.

4.18. ŠARMINIAI METALAI

1. Kuris natrio mineralas turi daugiau natrio: akmens druska, natrio chloridas, silvinitas, mirabilitas $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, tenarditas Na_2SO_4, glauberitas $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$, Čilės salietra $NaNO_3$, kriolitas Na_3AlF_6?
2. Kuri trąša turtingiausia kalio: Indijos salietra KNO_3, silvinas KCl, silvinitas $NaCl \cdot KCl$, karnalitas $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, kainitas $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$?
3. Kokia yra tirpalų, gautų ištirpinus litre vandens a) 2 molius NaOH, b) 12,8 g KOH, c) 11,7 g NaCl, d) 4 molius KCl, 28,4 g Na_2SO_4 procentinė koncentracija?
4. Kiek gramų natrio hidroksido (kaustinės sodos) gaunama, veikiant a) kalkių pienu 200 g natrio karbonato (kalcinuotosios sodos); b) kalkių pienu veikiant 2 molius sodos?
5. Maišant sodos ir kalcio hidroksido tirpalus gauta 40 g nuosėdų. Kiek gramų gauta antrojo reakcijos produkto?
6. Kiek gramų kaustinės sodos NaOH sunaudojama: a) 20 ml 24,7 % sulfato rūgšties tirpalo (ρ = 1,18 g/cm^3) neutralizuoti; b) 30 ml 28 % druskos rūgšties tirpalo (ρ = 1,14 g/cm^3) neutralizuoti?

4.19. CHROMAS IR MANGANAS

1. Kiek aliuminio sunaudojama 40 g chromo aliumotermiškai išgauti iš chromo(III) oksido?
2. Kiek anglies sunaudojama 5 kg 82 % grynumo geležies chromito redukuoti?
3. Technikoje chromo(III) oksidas gaunamas, kalio dichromatą kaitinant su anglimi arba siera:

$$K_2Cr_2O_7 + 2C \rightarrow Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO.$$

   Apskaičiuokite, kiek anglies sunaudojama 2 moliams chromo(III) oksido išgauti iš kalio dichromato?
4. Apskaičiuokite, kiek chromo(III) chlorido galima gauti, 10 g chromo(III) hidroksidui sąveikaujant su druskos rūgštimi.
5. Rūgštinami chromatų(VI) vandeniniai tirpalai dimerinasi ir sudaro dichromatus, o šarminami dichromatų tirpalai monomerinasi ir sudaro monochromatus:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O,$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + H_2O.$$

   Apskaičiuokite: a) kiek sulfato rūgšties sunaudojama 0,5 molio kalio chromato(VI) dimerinti; b) kiek kalio šarmo sunaudojama 0,1 molio kalio dichromato monomerinti.
6. Rūgštinėje terpėje natrio sulfitą Na_2SO_3 oksiduoja chromo(VI) oksidas:

$$2CrO_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

   Apskaičiuokite, kiek gramų chromo(III) sulfato druskos susidaro, redukuojantis 4 moliams CrO_3?
7. Parašykite MnO ir MnO_2 reakcijų su druskos rūgštimi lygtis. Kiek $MnCl_2$ susidarys, veikiant 7 g MnO 20 ml 10 % HCl tirpalo (ρ = 1,050 g/cm^3)?
8. Kiek gramų $MnSO_4$ susidaro praskiestoje sulfato rūgštyje ištirpus 10,8 g mangano?
9. Koks kiekis kalio permanganato rūgštinėje terpėje redukuos 0,5 molio natrio sulfito tokia reakcija:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

10. Neutralioje terpėje kalio permanganatas oksiduoja natrio sulfitą:

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH.$$

Apskaičiuokite, kiek natrio sulfito oksidavo kalio permanganatas, jei gauta 42,6 g natrio sulfato.

11. Labai šarminėje terpėje natrio sulfitą kalio permanganatas oksiduoja tokia reakcija:

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek kalio permanganato reikia sunaudoti 12,6 g natrio sulfito oksiduoti.

12. Koncentruotoje sulfato rūgštyje kalio permanganatas tampa Mn_2O_7, K_2SO_4 ir H_2O mišiniu. Parašykite reakcijos lygtį ir apskaičiuokite kiek Mn_2O_7 galima gauti iš 0,5 molio kalio permanganato?

4.20. GELEŽIS

1. Kiek ketaus, turinčio 94 % grynos geležies, galima gauti iš 100 kg 80 % grynumo hematito?
2. Kiek kilogramų 90 % grynumo magnetito Fe_3O_4 sunaudojama 93 % grynumo ketui gauti, kai reakcijos išeiga 92 %?
3. Norint nustatyti, ar geležies rūdoje yra siderito $FeCO_3$, rūda trinama su $KHSO_4$ kristalais. Vyksta reakcija:

$$FeCO_3 + 2KHSO_4 \rightarrow FeSO_4 + K_2SO_4 + H_2O + CO_2.$$

Po to nustatomas geležies kiekis $FeSO_4$ druskoje. Apskaičiuokite, kiek gramų gryno siderito reikia sunaudoti norint gauti 6,08 g geležies sulfato?

4. Hematito redukcija anglies monoksidu vyksta stadijomis:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe.$$

Parašykite redukcijos reakcijų lygtis. Kiek geležies galima išskirti iš 2 kg 88 % grynumo hematito, jei reakcijos išeiga sudaro 95 %?

5. Anglimi redukuojant 1 kg geležies chromito $FeCr_2O_4$, gauta 240 g ferochromo lydinio. Apskaičiuokite chromito grynumą.
6. Rūdys nuo geležies dirbinių valomos (ėsdinamos) sulfato rūgštimi. Parašykite reakcijų, vykstančių šalinant oksidus nuo geležies dirbinių paviršiaus, lygtis.

7. 20 g 15 % geležies(II) sulfato tirpalo paveikta su 40 ml 12 % kalio hidroksido tirpalo (ρ = 1,1 g/cm^3). Kiek susidarė geležies(II) hidroksido nuosėdų?
8. Kiek gramų geležies(III) chlorido turi reaguoti su 40 ml 16 % natrio šarmo tirpalo (ρ = 1,18 g/cm^3), kad susidarytų 4,84 g geležies(III) hidroksido? Kiek lieka natrio šarmo pertekliaus?
9. Mėgintuvėlyje purtant $Fe(OH)_2$ nuosėdas, vyksta oksidacijos reakcija:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

Koks tūris deguonies dalyvauja reakcijoje, oksiduojantis 18 g geležies (II) hidroksido?

4.21. VARIO ŠEIMOS METALAI

1. Metalų įtampų eilėje vario šeimos metalai yra į dešinę nuo vandenilio. Jų HCl ir praskiesta H_2SO_4 rūgštys neveikia. Dalyvaujant oro deguoniui, koncentruota HCl tirpina varį:

$$2Cu + 4HCl + O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek $CuCl_2$ galima gauti, turint 10 g vario? Kiek tai reakcijai reikia sunaudoti 38 % koncentracijos druskos rūgšties tirpalo (ρ = 1,16 g/cm^3)?
2. Kiek gramų $Cu(NO_3)_2$ susidaro, šildant 6,4 g vario su praskiesta nitrato rūgštimi? Kokios dujos ir koks tūris jų išsiskyrė?
3. Kiek $Cu(NO_3)_2$ susidaro, šildant 12,8 g vario su 75 % (ρ = 1,44 g/cm^3) nitrato rūgštimi? Kokių dujų ir koks tūris tuo metu išsiskyrė?
4. Parašykite šių pokyčių reakcijų lygtis:

$$CuO \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2.$$

5. Veikiant vario(II) sulfatą sodos vandeniniu tirpalu moliniu santykiu 1 : 1, gaunamas bazinis vario karbonatas:

$$2CuSO_4 + 2Na_2SO_4 + H_2O \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + CO_2.$$

Apskaičiuokite, kiek gramų 20 % $CuSO_4$ tirpalo reikia paimti, norint gauti 11,1 g bazinio vario karbonato?
6. Kodėl sidabro dirbiniai tamsėja ore?
7. Kiek SO_2 dujų (st. sąl.) susidaro, šildant 21,6 g sidabro koncentruotoje sulfato rūgštyje? Kiek vandens ir sidabro sulfato druskos tuo metu susidaro?

8. Kiek gramų sidabro oksido susidaro, reaguojant 0,5 molio sidabro nitrato su šarmų tirpalais?
9. Kiek gramų 20 % sidabro nitrato tirpalo reaguoja su natrio chloridu, kai susidaro 2,87 g sidabro chlorido?
10. Karališkojo vandens tirpale auksas tirpsta:

$$Au + 3HCl + HNO_3 \rightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O.$$

Koks tūris NO dujų (st. sąl.) susidaro, tirpinant 1,97 g aukso karališkojo vandens tirpale?

11. Parašykite vario(I) chlorido, oksido ir hidroksido gavimo reakcijų lygtis.
12. Parašykite šildomo $CuSO_4$ redukcijos gliukoze reakciją šarminiame tirpale.
13. Parašykite Cu_2O tirpimo druskos rūgštyje reakciją.
14. Paaiškinkite vario(II) sulfato vandeninio tirpalo elektrolizės metu katodo ir netirpaus anodo srityje vykstančių reakcijų lygtis.
15. Paaiškinkite vario bronzų ir žalvario sudėtį.
16. Parašykite vario tirpimo reakcijas: a) H_2SO_{4konc}; b) HNO_{3konc}; c) HNO_{3prask}.
17. Parašykite reakcijų lygtis:

a) $CuSO_4 + H_2S \rightarrow$; b) $CuBr_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow$;
c) $Cu(CH_3COO)_2 + N_2H_4 \cdot H_2O + H_2O \rightarrow$.

18. Parašykite vario(II) hidroksido reakciją su kalio peroksodisulfatu šarminiame tirpale, jei susidariusios tamsiai raudonos nuosėdos greitai tamsėja.
19. Nurodykite vario sulfidų, oksidų ir karbonatų gamtinius mineralus ir jų pavadinimus.
20. Vandeniniuose tirpaluose vario(II) jodidas ir cianidas labai nepatvarūs. Veikiant vario(II) sulfatą junginiais, turinčiais J^- ir CN^- jonų, susidaro vario(I) junginiai. Parašykite reakcijų lygtis.

4.22. CINKO ŠEIMOS METALAI

1. Kiek metalinio cinko galima gauti, anglimi redukuojant 4,05 g cinko oksido?
2. Kiek metalinio cinko gaunama, redukuojant anglimi 1 kg 98 % grynumo cinko oksido, kai reakcijos išeiga sudaro 95 %?
3. Kiek cinko galima gauti iš 97 g sfalerito ZnS, kai reakcijų nuostoliai sudaro 5 %?

4. Cinkui reaguojant su neoksiduojančiosiomis rūgštimis, išsiskiria vandenilis ir susidaro atitinkamos druskos. Apskaičiuokite, kiek gramų cinko ir kiek litrų H_2SO_4 17,5 % tirpalo ($\rho = 1{,}125$ g/cm^3) turi reaguoti, kad susidarytų (st. sąl.) vandenilio: a) 20 g; b) 10 molių; c) 100 litrų?
5. Cinkas su labai praskiesta nitrato rūgštimi reaguoja:

$$4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O.$$

Apskaičiuokite, kiek cinko nitrato galima gauti iš: a) 2 molių cinko; b) 26,4 g 98% grynumo techninio cinko? Kiek reikia nitrato rūgšties ($\rho = 1{,}12$ g/cm^3) 20 % tirpalo, norint gauti 75,6 g cinko nitrato?
6. Kaip paaiškinti, kodėl deginant cinoberį gaunamas grynas gyvsidabris, o kiti metalai sudaro metalų oksidus?
7. Kodėl gyvsidabrio termometrai netinka žemoms temperatūroms matuoti? Kodėl metalus reikia saugoti nuo gyvsidabrio?
8. Kaip paaiškinti, kodėl cinko sąveika su praskiesta sulfato rūgštimi gerokai paspartėja prie cinko priglaudus vario plokštelę.
9. Parašykite reakcijų lygtis:

a) $Zn + H_2SO_{4konc} \rightarrow ...$; b) $Zn + KOH + H_2O \rightarrow ...$;

c) $Zn + HNO_{3prask} \rightarrow N_2O + \cdots$; d) $Zn + HNO_{3prask} \rightarrow N_2 + ...$

10. Be cinko hidroksido nuosėdų, tirpale būna $[Zn(OH)_2(H_2O)_2]$. Kaip pasikeis nuosėdos, jeigu tirpalą a) parūgštinsime, b) pašarminsime?
11. Į tirpalą, turintį $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ katijonų, įpilsime šarmo. Parašykite reakcijų lygtis: a) įpylus nedaug šarmo; b) įpylus šarmo perteklių.
12. Į kalio tetrahidroksocinkato(II) tirpalą lašais pilamas praskiestos sulfato rūgšties tirpalas. Parašykite reakcijų, vykstančių a) pilant nedaug sulfato rūgšties, b) pilant sulfato rūgšties perteklių, lygtis
13. Cinko ir cinko sulfido mišinys paveiktas koncentruota nitrato rūgštimi. Parašykite reakcijų lygtis.
14. Cinko hidroksidas tirpinamas amoniako tirpale. Parašykite reakcijos lygtį.

LITERATŪRA

1. **Реми Г.** Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1963. – Т. I. – 920 с.; 1966. – Т. II. – 775 с.
2. **Коттон Ф., Уилкинсон Д.** Современная неорганическая химия / Под ред. К. В. Астахова – М.: Мир, 1969. – Т. I. – 224 с.; Т. II. – 695 с.; Т. III. – 589 с.
3. **Kolditz L.** Anorganikum. Lehr und Praktikumsbuch der anorganischen Chemic mit einer Einführung in die physikalische Chemic. – Berlin: Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1970. – 1155 S.
4. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – М.: Мир, 1971. – Т. I. – 560 с.; Т. II. – 871 с.
5. **Кемпбел Д.** Современная общая химия. – М.: Мир, 1975. – Т. I. – 548 с.; Т. II. – 478 с.
6. **Слейбо У., Персонс Т.** Общая химия. – М.: Мир, 1979. – Т. I. – 550 с.
7. **Ахметов Н. С.** Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981. – 670 с.
8. **Matulis B., Žarnauskas A.** Cheminių reakcijų dėsniai: Uždavinynas. – Vilnius: Lietuvos TSR aukštojo ir specialiojo vidurinio mokslo ministerijos leidybinė redakcinė taryba, 1981. – 77 p.
9. **Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.** Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 632 с.
10. **Бокрис О. М.** Химия окружающей среды. – М.: Химия, 1982. – 670 с.
11. **Rinkevičienė E.** Periodinė D. Mendelejevo elementų sistema: Mokymo priemonė. – Vilnius: Lietuvos TSR aukštojo ir specialiojo vidurinio mokslo ministerijos leidybinė redakcinė taryba, 1984. – 59 p.
12. Анорганикум / Г. Блументаль, З. Энгельс, И. Фещ и др. – М.: Мир, 1984. – Т. I. – 670 с.; Т. II. – 632 с.
13. **Greenwood N. N. and Earnshaw A.** Chemistry of the Elements. – Pergamon Press: Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1984. – 1542 p.
14. **Николаев Л. А.** Теоретическая химия. – М.: Высшая школа, 1984. – 400 с.
15. Bendrosios chemijos laboratoriniai darbai / B. Stulpinas, O. Petroševičiūtė, G. Buinevičienė, L. Ivaškevičienė, G. Kaušinienė. – Vilnius: Mokslas, 1985. – 150 p.

16. **Janickis V., Matulis B.** Nemetalai: Mokymo priemonė. – Vilnius: Lietuvos TSR aukštojo ir specialiojo vidurinio mokslo ministerijos leidybinė redakcinė taryba, 1986. – 68 p.
17. **Karnišauskaitė G.** Bendroji ir neorganinė chemija. – Vilnius: Mokslas, 1987. – 295 p.
18. **Хьюи Д.** Неорганическая химия. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
19. **Janickis J.** Fizikinė chemija. – Vilnius: Mokslas, 1987. – 451 p.
20. **Wulfsberg Gary.** Principles of Descriptive Inorganic Chemistry. Montery, California: Brooks/Cole Publishing Company, 1987. – 461 p.
21. **Стромберг А. Г., Семченко Д. П.** Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
22. **Matulis B.** Neorganinių junginių klasifikacija: Mokymo priemonė. – Vilnius: Lietuvos TSR aukštojo ir specialiojo vidurinio mokslo ministerijos leidybinė redakcinė taryba, 1988. – 34 p.
23. **Martynaitienė Z., Žarnauskas A.** s– ir p– metalai: Mokymo priemonė. – Vilnius: Lietuvos TSR liaudies švietimo ministerijos redakcinė leidybinė taryba, 1989. – 51 p.
24. Chemija. Metodiniai nurodymai ir kontroliniai uždaviniai / S. Grevys, R. Navickienė, E. Vitkienė, G. Buinevičienė. – Kaunas: KPI, 1989. – 108 p.
25. **Brazauskienė D., Pukelienė D.** Neorganinė chemija. – Vilnius: Mokslas, 1989. – 317 p.
26. **Pažarauskas E., Rumša R.** Neorganinės chemijos laboratoriniai darbai ir pratimai. – Kaunas: KPI, 1989. – 82 p.
27. **Atkins P. W.** General Chemistry. New York: Scientific American Books. Distributed by W. H. Freeman and Company, 1989. – 967 p.
28. **Pažarauskas E., Žarnauskas A.** Cheminis ryšys ir molekulių struktūra: Mokymo priemonė. – Kaunas: KTU, 1990. – 60 p.
29. Neorganinė chemija: Programa, metodiniai nurodymai ir kontroliniai uždaviniai / V. Janickis, E. Pažarauskas, E. Rinkevičienė, A. Žarnauskas. – Kaunas: KPI, 1990. – 151 p.
30. **Smith D. W.** Inorganic Substances. – Cambridge: Cambridge University Press, 1990. – 396 p.
31. Общая неорганическая химия: Программа, методические указания и контрольные задания для студентов заочников химико–технологических специальностей высших учебных заведений. – М.: Высшая школа, 1990. – 159 с.
32. **Brady James E.** General Chemistry. Principles and Structure. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons, 1990. – 852 p.

33. **Buinevičienė G., Ivaškevičienė L., Kaušinienė G. ir kt.** Bendroji chemija. – Vilnius: Mokslas, 1991. – 375 p.
34. Metalų korozija. Paskaitų konspektas / E. Šiūša, A. Šulčius. – Kaunas: Technologija, 1991. – 66 p.
35. Chemijos kursas / O. Petroševičiūtė. – Kaunas: Technologija, 1991. – 130 p.
36. Neorganinių junginių nomenklatūra. Druskų hidrolizė / A. Šulčius. – Kaunas: KTU, 1992. – 18 p.
37. **Krylova V., Rinkevičienė E., Rumša R.** d– ir f– elementai: Mokymo priemonė. – Kaunas: Technologija, 1994. – 109 p.
38. **Matulis B., Paulauskas G.** Jonai ir jų savybės. – Kaunas: Technologija, 1994. – 36 p.
39. **Krylova V., Rinkevičienė E.** Neorganinės chemijos nomenklatūra: Metodiniai nurodymai. – Kaunas: Technologija, 1994. – 31 p.
40. **Kreivėnienė N., Žarnauskas A.** Tirpalų koncentracijos ir savybės: Uždavinynas. – Kaunas: Technologija, 1995. – 113 p.
41. **King R. Bruce.** Inorganic Chemistry of Main Group Elements. New York: VCH publishers, 1995. – 326 p.
42. **Šulčius A.** Metalų korozija. – Kaunas: Technologija, 1995. – 212 p.
43. **Janickis V., Matulis B., Pažarauskas E. ir kt.** Bendroji ir neorganinė chemija. – Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidykla, 1995. – 602 p.
44. **Matulis B.** Koordinaciniai junginiai. – Kaunas: Technologija, 1997. – 140 p.
45. Neorganinės chemijos laboratoriniai darbai / V. Janickis, N. Kreivėnienė, B. Matulis ir kt. – Kaunas: Technologija, 1997. – 163 p.
46. Aplinkos apsauga Lietuvoje 1997 m. – Vilnius: Lietuvos Respublikos aplinkos apsaugos ministerija, 1998. – 147 p.
47. **Petroševičiūtė O.** Bendroji chemija. – Kaunas: Technologija, 1997–1999, I leidimas. – 2000, II leidimas. – 2001, III leidimas. – 167 p.
48. Chemijos pagrindai, pratimai ir užduotys / S. Grevys, R. Navickienė. – Kaunas: Technologija, 1997. – 105 p.
49. Bendroji chemija. Teoriniai pagrindai ir užduotys / S. Grevys, R. Navickienė. – Kaunas: Technologija, 1999. – 112 p.
50. **Šulčius A.** Metalų korozija ir sauga. – Kaunas: Technologija, 1999. – 280 p.
51. **Janickis V., Rinkevičienė E., Šukytė J., Žarnauskas A.** Neorganinė chemija. – Kaunas: Technologija, 1999. – 315 p.
52. **Sharpe A. G.** Inorganic Chemistry. University of Cambridge. 3-rd edition. – Singapore: Longman, 1999. – 702 p.
53. Bendrosios chemijos laboratorinių darbų individualiosios užduotys: Mokomoji knyga. / A. Šulčius, O. Petroševičiūtė, R. Navickienė, A. Jezerskaitė, S. Grevys, R. Rumša, E. Šiūša. – Kaunas: Technologija, 2000. – 70 p.

54. **Janickis V., Rinkevičienė E., Šukytė J., Žarnauskas A.** Neorganinė chemija. – Kaunas: Technologija, 2000. – 315 p.
55. Neorganinės chemijos praktikos ir sintezės darbai / V. Janickis, N. Kreivėnienė, E. Rinkevičienė, A. Žarnauskas. – Kaunas: Technologija, 2000. – 163 p.
56. **Janickis V., Ancutienė I., Ivanauskas R.** Bendrosios ir neorganinės chemijos uždavinynas. – Kaunas: Technologija, 2001. – 323 p.
57. Chemija. Programa, pagrindai ir užduotys neakivaizdininkams: Mokomoji knyga / S. Grevys, R. Navickienė. – Kaunas: Technologija, 2001–2003. – 112 p.
58. Bendrosios chemijos laboratorinių darbų individualiosios užduotys: Mokomoji knyga. / A. Šulčius, R. Navickienė. O. Petroševičiūtė, A. Jezerskaitė, S. Grevys, R. Rumša, E. Šiūša. – Kaunas: Technologija, 2002–2004. – 72 p.
59. **Janickis V., Rinkevičienė E., Šukytė J., Žarnauskas A.** Neorganinė chemija. – Kaunas: Technologija, 2003. – 315 p.
60. **Janickis V., Rinkevičienė E., Šukytė J., Žarnauskas A.** Bendrosios ir neorganinės chemijos pagrindai. – Kaunas: Technologija, 2003. – 339 p.
61. Chemija. Kontrolinių darbų užduotys neakivaizdininkams ir jų atlikimo metodika / S. Grevys, R. Navickienė, K. Kantminienė. – Kaunas: Technologija, 2004. – 115 p.
62. **Janickis V., Kreivėnienė N.** Neorganinės chemijos teoriniai pagrindai, praktikos darbai ir uždaviniai. – Kaunas: Technologija, 2004. – 340 p.

Leidyklos „Technologija“ knygas galima užsisakyti internetu www.knygininkas.lt

Spausdinti rekomendavo KTU studijų komisija

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Bronius MATULIS, Vitalijus JANICKIS,
Neringa PETRAŠAUSKIENĖ

CHEMIJOS PAGRINDAI

Vadovėlis

Redagavo P. Dastikas

Išleido leidykla „Technologija“, K. Donelaičio g. 73, 44029 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas